ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chim. organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Éc. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambro de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire
FUCHS, ingénieur en chef des mines; **DE FORCRAND**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier
GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide-naturaliste au Muséum
MEUNIER (J.), docteur ès sciences, chef de trav. chim. à l'École Centrale; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Labor. municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand
PÉCHINAY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide-naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École Centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École Centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

13e CAHIER, 2e PARTIE

Plomb et ses composés

Par F. PARMENTIER

Professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1892

PLOMB

ET SES COMPOSÉS

PAR

F. PARMENTIER
Professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

PLOMB

Équivalent = 103,5. Poids atom. = 207.

HISTORIQUE.

Le plomb est connu de toute antiquité et la plupart des procédés métallurgiques en emploi actuellement nous semblent venir des anciens. Pline, par exemple, désigne sous le nom de *plumbum nigrum* un métal qui par ses propriétés est certainement notre plomb actuel. Les Grecs et les Romains tiraient de l'Espagne et des Gaules une grande quantité de minerais de plomb et on retrouve actuellement en maints endroits les restes de leurs exploitations. La galène ou sulfure de plomb est en général argentifère. Les anciens connaissaient ce fait et ils traitaient surtout les minerais de plomb pour en retirer l'argent. Toutefois ils ne négligeaient pas la préparation du plomb qui leur servait à différents usages, en particulier à la construction des tuyaux de fontaine soudés les uns aux autres, comme aujourd'hui, par un alliage de plomb et d'étain et que l'on retrouve encore dans les exploitations des eaux thermales anciennement connues. Pline parle aussi en des termes très nets de l'oxyde de plomb, de la *litharge* (*scoria plumbi*), du *minium*, de la *céruse* (*cerusa*), de la falsification et des usages de ces dérivés du plomb.

Ce métal a été l'objet des études et des dissertations des alchimistes qui le désignèrent sous divers noms (*mercure des philosophes*, etc.) et qui ont reconnu les principales propriétés de ce métal et de ses dérivés.

Cependant l'histoire du plomb et de ses dérivés n'a pris, comme celle des différents métaux, de la netteté et de la précision que depuis l'établissement des lois positives de la chimie.

ÉTAT NATUREL.

Le plomb se rencontre dans un grand nombre de minerais. Cependant c'est principalement du sulfure de plomb ou *galène* qu'on le retire. La galène se trouve en grosses masses dans un grand nombre de localités. Elle a de la valeur non seulement comme minerai de plomb, mais aussi comme minerai d'argent, et souvent le plomb n'est considéré que comme un produit secondaire dans le traitement métallurgique de la galène. Un autre minerai assez important du plomb est le carbonate.

On a trouvé le plomb à l'état natif dans quelques météorites. Ainsi on a constaté que dans une masse météorique ferrugineuse tombée dans le désert de Tarapaca, il y avait de petits grains de plomb fondu (Greg. *Phil. Mag.* [4], t. X, p. 12; Descloizeaux, *Compt. rend.*, t. XL, p. 490). On a encore trouvé, en petites quantités, du plomb natif, dans quelques roches.

Le plomb se trouve encore quelquefois à l'état de protoxyde, de bioxyde de plomb et de minium. On rencontre aussi ce corps à l'état de phosphate, de sulfate, de séléniate, de tungstate, de molybdate, de vanadate, de chromate, d'arséniate ou d'antimoniate ; à l'état de chlorure et d'oxychlorure, le chlorure étant souvent associé avec d'autres sels de plomb, surtout le carbonate, le phosphate et l'arséniate ou encore avec l'iodure de plomb. On a aussi rencontré du fluorure de plomb, du tellurure, soit seul, soit associé à d'autres tellurures métalliques. Certaines eaux minérales renferment du plomb; l'eau de la mer en contient des traces comme aussi certaines plantes marines.

PRÉPARATION DU PLOMB.

La métallurgie du plomb faisant l'objet d'un article spécial, nous n'indiquerons que sommairement les principales réactions au moyen desquelles on obtient en grand le plomb.

Quand on a de la litharge ou du carbonate de plomb naturel, on extrait le plomb de ces minerais en les chauffant avec du charbon à une température telle que le plomb puisse couler à la partie inférieure des appareils dans lesquels on produit la réduction. Souvent ces minerais renferment de la silice: on leur ajoute alors une certaine quantité de chaux pour empêcherla production des silicates renfermant du plomb.

Mais c'est surtout la galène qui sert à la préparation du plomb livré au commerce. Les procédés d'extraction varient avec la nature des gangues qui accompagnent le minerai et avec sa richesse. Toutefois on peut ramener la métallurgie du plomb au moyen de la galène à deux méthodes principales: 1° la méthode par réaction ; 2° la méthode par réduction. Ces deux méthodes principales reçoivent des modifications plus ou moins importantes suivant les centres d'exploitation.

1° *Méthode par réaction.* — Cette méthode s'applique aux galènes riches et peu siliceuses. Elle comprend deux opérations principales. On commence par griller au rouge sombre la galène finement pulvérisée, étendue en couches minces sur la sole d'un fourneau à réverbère. Après quelques heures de chauffe, on mélange les différentes parties et, après avoir arrêté l'action de l'air, on chauffe plus fort. L'oxydation partielle de la galène a donné un mélange d'oxyde de plomb et de sulfate de plomb, qui se trouvent en présence de sulfure non attaqué. Ces deux corps, réagissant à température élevée sur le sulfure, donnent du plomb métallique et il se dégage de l'acide sulfureux. Il se produit les deux réactions indiquées par les formules suivantes :

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2;$$
$$PbSO^4 + PbS = 2Pb + 2SO^2.$$

Il se produit donc du plomb métallique qui s'écoule dans des bassins de réception en même temps qu'il surnage une matte très fusible de sous-sulfure de plomb, provenant de la combinaison d'une portion du métal avec le sulfure non altéré ; ces mattes sont grillées de nouveau dans le four à réverbère.

2° *Méthode par réduction.* — Cette méthode repose sur cette propriété qu'a le fer de déplacer le plomb dans le sulfure de plomb. On se sert pour cela de vieille ferraille ou de fontes de peu de valeur qui, chauffées avec la galène et des fondants appropriés au minerai, donnent du plomb métallique, du sulfure de fer avec des silicates ne contenant presque plus de plomb et une matte contenant du sous-sulfure de plomb plus ou moins pur. Cette matte est mélangée avec du minerai frais et remise en œuvre.

En général le plomb obtenu par ces procédés est argentifère. Il est alors soumis à l'un des procédés industriels destinés à retirer l'argent du plomb, procédés qui sont décrits dans un article spécial.

PRÉPARATION DU PLOMB CHIMIQUEMENT PUR.

Le plomb du commerce est en général souillé par de petites quantités d'antimoine, de cuivre, de fer, d'argent, plus rarement par de l'étain, du bismuth, du zinc ou du nickel. Mais ces impuretés n'empêchent pas son emploi pour la plupart des usages industriels auxquels on le destine, et même dans la préparation de la plupart des sels de plomb ces impuretés disparaissent et les produits obtenus sont suffisamment purs ou faciles à purifier. Dans certains cas cependant on a besoin d'avoir du plomb pur.

Quand on n'a pas besoin d'une pureté *absolue*, on peut se servir du procédé suivant de Berthier. L'acétate de plomb purifié est dissous dans l'eau et additionné d'acide sulfurique. Le sulfate de plomb ainsi obtenu est soigneusement lavé et desséché, puis chauffé fortement dans un creuset fermé, avec du charbon en poussière. On emploie pour 38 parties de sulfate de plomb environ 3 parties de charbon.

Stas (*Bull. de la Soc. roy. de Belg.*, t. X, p. 2193), pour ses recherches sur l'équivalent du plomb, a préparé par différents procédés du plomb chimiquement pur.

Il fait digérer vers la température de 40 à 50 degrés dans un récipient en plomb de l'acétate de plomb du commerce avec de fines lamelles de plomb jusqu'à ce que tout le cuivre et tout l'argent soient précipités. La solution qui reste est filtrée et versée dans de l'eau fortement acidulée par de l'acide sulfurique. Le sulfate de plomb obtenu est soigneusement lavé, puis décomposé par un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque. Le nouveau précicité, qui est du carbonate, est soigneusement lavé. Une portion est chauffée lentement dans un vase en platine de façon à le transformer en oxyde de plomb. L'autre partie est attaquée par de l'acide azotique étendu et en quantité telle que toute la masse ne soit pas attaquée, puis additionnée de l'oxyde obtenu par calcination, et le tout est chauffé à l'ébullition, de façon à précipiter les oxydes qui pourraient rester et principalement l'oxyde de fer. La solution chaude est filtrée et versée dans une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque. On a ainsi du carbonate de plomb ne renfermant plus de métaux autres que le plomb. Il est chauffé ensuite dans des creusets de porcelaine non vernissés à l'intérieur avec du cyanure de potassium pur. Le métal qui est obtenu est de nouveau fondu avec du cyanure de potassium, puis coulé dans une lingotière en acier absolument nette. Quand le métal est absolument pur, il prend l'aspect du mercure bien pur et présente une convexité bien nette. Pour peu que le plomb soit souillé par des oxydes ou des sulfures ou d'autres impuretés, il ne se laisse pas couler en présentant une surface nettement convexe, signe caractéristique de sa pureté.

Stas a encore obtenu du plomb très pur en traitant le carbonate de plomb pur par l'acide chlorhydrique et mettant le chlorure de plomb formé en présence de carbonate de soude pur. Après deux fusions du précipité ainsi obtenu avec le cyanure de potassium, il a obtenu du plomb pur.

Enfin le carbonate de plomb pur peut encore, d'après Stas, servir à produire du plomb pur, en chauffant ce carbonate avec du flux noir soigneusement préparé. Le métal obtenu est chauffé à l'air pour brûler les métaux alcalins qui ont pu se produire et se combiner avec le plomb, puis il est fondu avec du cyanure de potassium.

On a encore indiqué d'autres procédés de purification du plomb, mais qui ne semblent pas présenter les mêmes garanties que ceux indiqués ci-dessus.

Sur du plomb de couleur rouge.

Woehler (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. II, supplém., p. 135, 1862; *Bull. Soc. chim.*, 1863, p. 96) a trouvé qu'en faisant passer un courant électrique dans une solution d'azotate de plomb, il se produit quelquefois au pôle négatif des cristaux de plomb d'une couleur rouge de cuivre. La coloration ne s'étend jamais à tout le dépôt et sa production est des plus capricieuses. Ces lamelles lavées à l'eau et à l'alcool offrent l'aspect du cuivre et conservent leur

couleur et leur éclat à l'air. Les alcalis, les acides chlorhydrique ou azotique étendus ne les altèrent pas. L'acide azotique chaud les attaque, mais la matière reste rouge jusqu'aux dernières parcelles. Exposées, humectées d'eau, à l'air, elles se transforment rapidement, à la surface, en hydrate d'oxyde de plomb, mais l'attaque n'est pas terminée même au bout de plusieurs mois.

Dans l'hydrogène pur, elles restent inaltérées jusqu'à 200 degrés, puis elles fondent en donnant du plomb ordinaire. Le perchlorure de fer fait disparaître instantanément cette couleur rouge, qui est remplacée par la couleur grise du plomb.

Woehler considère cette substance ou comme une modification allotropique du plomb ou comme un hydrure. En tout cas elle ne peut pas être du peroxyde de plomb qui devrait se former au pôle négatif et qui donnerait de l'eau avec l'hydrogène.

Stolba (*Journ. prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 113; *Jahr. Ber.*, 1865, p. 241) émet cette hypothèse que la coloration rouge est due à une mince couche d'oxyde, ce qui ne paraît pas probable d'après les expériences de Woehler.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PLOMB.

Le plomb chimiquement pur, tel que l'a préparé Stas, est un métal blanc et très mou. Les échantillons livrés par le commerce et qui sont ceux qui ont été le plus étudiés, sont brillants, quand ils viennent d'être préparés ou coupés fraîchement, mais ils ont une teinte bleu grisâtre. Exposé à l'air, le plomb perd bientôt son éclat. Ce métal est très mou et l'on sait que l'on fait ployer facilement des lames épaisses de plomb. Il est plus mou à chaud qu'à froid. Il est facilement rayé, même par l'ongle, et c'est là un caractère assez net du plomb. Frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique. On peut le laminer facilement et le réduire à l'état de feuilles assez minces; on l'étire facilement à la filière quand il est en fils un peu gros; mais une fois qu'on a atteint une certaine ténuité pour les fils, ceux-ci se cassent quand on veut les étirer davantage. Cependant on fait des fils de plomb assez fins. Les échantillons obtenus après plusieurs fusions à l'air deviennent durs et cassants par suite de la production d'oxyde de plomb qui se dissout dans l'excès du métal. Le soufre, l'antimoine, l'arsenic, même en petites quantités, rendent le plomb également dur et cassant.

Le plomb cristallise en octaèdres réguliers ou en pyramides à quatre faces quand on le fait fondre et qu'on le laisse refroidir lentement. Quand on vient à briser ce métal par torsion à la température ordinaire, il présente une cassure fibreuse; si on vient à le casser sous le choc d'un marteau vers sa température de fusion, il présente une cassure plus ou moins nettement cristalline.

La densité d'un échantillon de plomb pur examiné par Berzelius a été trouvée égale à 11,445. H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.*, t. XL, p. 763) a trouvé pour densité du plomb refroidi lentement et cristallisé 11,254; pour celle du plomb refroidi brusquement dans de l'eau, 11,363. Divers autres expérimen-

tateurs ont trouvé des nombres intermédiaires. Mais tous ces échantillons étaient-ils purs ? La densité du plomb commercial est d'environ 11,35. La densité du plomb diminue plutôt qu'elle n'augmente sous l'influence du martelage, par suite de la production de déchirures du métal. Ce n'est que par compression dans un espace parfaitement clos qu'elle augmente d'environ 11,35 à 11,38.

Le plomb entre en fusion vers 334 degrés (Person) si l'on prend la température avec le thermomètre à mercure, température qui correspond à 326°,2 du thermomètre à air. Chauffé plus fortement, il émet des vapeurs, vapeurs qui se produisent d'une façon bien nette déjà au rouge sombre. Au rouge blanc, il entre en ébullition (entre 1600 et 1800 degrés).

La chaleur spécifique du plomb est de 0,0314 d'après Regnault. Fizeau a trouvé pour son coefficient de dilatation moyenne entre zéro et 100 degrés : 0,00002948. Il est assez bon conducteur de la chaleur, mais il conduit mal l'électricité.

Voici le spectre fourni par le plomb d'après R. de Thalen (*Ann. de chim. et de phys.* [4], t. XVIII, p. 235):

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.	Remarques.
Rouge	6656,0	1	
Orangé	6452,0	3	
	6059,0	5	
	6040,0	3	Large.
	6009,0	5	
	6001,5	3	Large.
	5895,0	5	
	5874,0	3	Large.
	5856,5	4	
Jaune	5779,0	5	
	5607,0	1	Larges.
	5546,0	2	
	5523,5	4	
	5372,0	1	
Vert	5274,5	5	
	5206,5	5	
	5201,0	3	
	5189,0	5	
	5163,0	4	
	5045,0	2	Large.
	5004,5	3	
Bleu	4802,0	5	Nébuleuses.
	4796,5	5	
	4760,0	4	Large.
	4573,0	5	
Indigo	4401,5	5	
	4386,5	1	Larges.
	4246,0	1	
Violet	4167,5	3	
	4062,5	4	
	4058,0	4	

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU PLOMB.

Le plomb s'altère rapidement à l'air ; il devient terne et il se recouvre d'une couche grisâtre qui paraît être formée de sous-oxyde de plomb ; mais cette formation s'arrête rapidement. Chauffé au contact de l'air, il se transforme d'abord en protoxyde de plomb, qui à son tour peut se suroxyder et donner du minium.

Presque tous les métalloïdes attaquent facilement le plomb avec production de chaleur.

L'eau distillée, bien privée d'air, n'attaque pas le plomb ; mais, si cette eau est aérée, l'oxygène et l'acide carbonique intervenant, il se forme une couche d'hydrocarbonate de plomb. Il est reconnu aussi que les eaux pluviales produi-

sent une corrosion assez sensible du plomb. Les toitures, même épaisses en plomb, finissent par être percées. On attribue cette attaque du plomb, par les eaux de pluie, à la présence des composés azotés renfermés dans les eaux de pluie. Les produits ammoniacaux semblent, en présence du plomb, se transformer en produits nitreux et nitriques ; ces derniers produits agissent pour leur compte propre. Quant aux composés azotés organiques proprement dits, ils seraient transformés en ammoniaque, puis en produits nitreux et nitriques. Le plomb, d'après les expériences de Schœnbein, donne, en présence de l'eau et de l'air, de l'eau oxygénée qui pourrait être le déterminant de l'action corrosive des eaux de pluie.

Les eaux de pluie déterminent-elles des composés insolubles seulement ou aussi des composés solubles? On n'est pas d'accord sur ce point; il paraît cependant avéré que des eaux de pluie conservées dans des récipients en plomb, peuvent, même après filtration, produire les effets toxiques des sels de plomb.

Les eaux de rivière, qui contiennent toujours des carbonates, des bicarbonates et des sulfates, attaquent les tuyaux en plomb dans lesquels elles circulent. Mais la couche de carbonate, d'hydrocarbonate et de sulfate de plomb qui se produit, est très adhérente, très compacte et elle arrive à protéger les parties internes des canalisations. Il paraît actuellement démontré que l'usage des conduites en plomb pour les eaux de source et de rivière est absolument inoffensif.

La vapeur d'eau est décomposée par le plomb à la température du rouge : il se forme de l'oxyde de plomb.

Les acides, en général, n'attaquent pas le plomb à la température ordinaire, en l'absence de l'air. Mais, en présence de l'oxygène de l'air, l'attaque du plomb est assez rapide, même pour les acides faibles.

L'acide azotique cependant attaque le plomb rapidement, même aux températures basses, avec dégagement de bioxyde d'azote.

La résistance du plomb aux acides explique l'emploi de ce métal dans la préparation de ces corps. L'acide sulfurique est manié dans des appareils en plomb jusqu'à un degré de concentration assez avancé. L'addition au plomb de petites quantités de cuivre (0,3 à 0,5 pour 100) augmente la résistance du plomb à l'action de l'acide sulfurique. La présence de l'antimoine au contraire facilite cette action de l'acide sulfurique. Il en est de même pour le bismuth.

C'est dans des cornues de plomb qu'on prépare l'acide fluorhydrique du commerce.

Le plomb s'allie avec la plupart des métaux et un certain nombre de ces alliages présentent des applications industrielles importantes.

Mallard (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 114) a vérifié ce fait que l'acide sulfurique attaque le plomb à une température variant avec le degré de concentration de l'acide. Ainsi, 1° les acides inférieurs à 61 degrés Baumé, chauffés avec des baguettes de plomb, se concentrent peu à peu par l'ébullition jusqu'à ce qu'ils aient atteint le point d'ébullition de l'acide à 61 degrés Baumé (205 degrés); ils attaquent alors le plomb en ne donnant que de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb; 2° les acides de concentration comprise entre 61 degrés et 65°,5 Baumé se concentrent par l'ébullition jusqu'à la température de 320 degrés,

point d'ébullition de l'acide à 65°,5 Baumé; ils attaquent alors le plomb avec production d'acide sulfureux, de sulfate de plomb et d'un peu de soufre; 3° l'acide à 65°,5 Baumé attaque le plomb à 250 degrés en donnant encore de l'acide sulfureux, du sulfate de plomb et un peu de soufre. Le plomb sur lequel a opéré Mallard contenait :

Plomb..................	99,62	pour 100.
Antimoine..............	0,14	—
Fer....................	0,03	—
Autres substances.......	0,21	—

Kessler, de Clermont, est arrivé à concentrer l'acide sulfurique jusqu'à 66 degrés dans des alambics en platine dont le chapiteau est en plomb. Ce chapiteau est refroidi par de l'eau et condense les petites eaux.

Récemment il est arrivé à concentrer l'acide sulfurique à 66 degrés au moyen d'air ou de vapeur surchauffés, dans des alambics en plomb de formes diverses. L'air surchauffé se sature de vapeurs acides peu riches en acide sulfurique et l'acide se concentre. (Inédit.)

Tableau des quantités de chaleur dégagées par la formation des principaux composés du plomb (Extrait des *Tables de M. Berthelot : Thermochimie; Ann. du Bureau des longitudes*).

1° *Composés binaires.*

			Calories.
Fluorure..........	Pb,HO précipité + HFl dissous	= PbFl précipité	+ 11,1.
	Id. + HFl gazeux	= *Id.* précipité + 2HO solide	+ 24,3.
Chlorure.........	Pb + Cl	= PbCl dissous	+ 39,2.
		Id. solide	+ 42,6.
Oxychlorure......	PbO + PbCl	= Pb^2OCl solide	+ 3,3.
Bromure.........	Pb + Br gazeux	= PbBr dissous	+ 33,5.
		Id. solide	+ 38,5.
	Pb + Br liquide	= PbBr dissous	+ 29,5.
		Id. solide	+ 34,5.
Oxybromure......	PbO + PbBr	= Pb^2OBr solide	+ 2,0.
Iodure...........	Pb + I gazeux	= PbI solide	+ 26,4.
	Pb + I solide	= *Id.*	+ 21,0.
Iodhydrate d'iodure.	2 PbI + HI + 10HO	= 2PbI,HI,10HO solide	+ 23,3.
Oxydes...........	Pb + O	= PbO	+ 25,5.
	Pb + O + HO	= PbO,HO solide	+ 26,7.
	PbO + HO liquide	= PbO,HO	+ 1,2.
	PbO + HO solide	= *Id.*	+ 0,5.
	Pb + O^2	= PbO^2	+ 31,6.
Sulfure...........	Pb + S	= PbS solide	+ 8,9.
Séléniure.........	Pb + Se métallique	= PbSe crist.	+ 7,9.
		Id. amorphe	+ 6,5.
Telliurure........	Pb + Te cristallisé	= PbTe cristallisé	+ 5,7.

2° *Sels.*

			Calories.
Chlorure	PbO + Cl dissous	= PbCl dissous + HO +	7,7.
	Id.	= PbCl cristallisé + HO +	10,7.
Sulfure	PbO + HS dissous	= PbS précipité + HO +	13,3.
Carbonate	C diamant + O^3 + Pb	= PbO,CO^2 +	83,3.
	PbO + CO^2 gazeux	= PbO,CO^2 +	10,8.
	PbO + CO^2 dissous	= PbO,CO^2 +	6,7.
Sulfate	Pb + O^4 + S	= PbO,SO^3 +	107,0.
	PbO + SO^3 solide	= PbO,SO^3 +	30,4.
	PbO + SO^3,HO solide	= PbO,SO^3 + HO solide +	19,9.
	PbO + SO^3,HO dissous	= PbO,SO^3 précipité +	10,7.
Azotate	Pb + O^6 + Az	= PbO,AzO^5 solide +	52,8.
	PbO + AzO^5 solide	= PbO,AzO^5 solide +	21,4.
	PbO + AzO^5,HO solide	= PbO,AzO^5 solide + HO solide +	19,7.
	PbO + AzO^5,HO dissous	= PbO,AzO^5 dissous +	7,7.
Formiate	PbO + $C^2H^2O^4$ solide	= PbO,C^2HO^3 solide + HO solide +	9,1.
	Id. dissous	= *Id.* dissous +	6,6.
Acétate	PbO + $C^4H^4O^4$ solide	= PbO,$C^4H^3O^3$ solide + HO solide +	5,1.
	Id. dissous	= *Id.* dissous +	6,5.
Oxalate	PbO + $\frac{1}{2}$ ($C^4H^2O^8$) solide	= $\frac{1}{2}$ ($C^4Pb^2O^8$) solide + HO solide +	13,1.
	Id. dissous	= *Id.* précipité +	12,8.
Picrate	PbO + acide picrique solide	= Picrate solide + eau solide +	4,8.
Orthophtallate à partir des éléments solides			9,7.
Métaphtallate	*Id.*		6,8.
Paraphtallate	*Id.*		8,0.

USAGES DU PLOMB.

Le plomb, à cause de la grande facilité qu'il a de se laisser ployer, est employé en grandes quantités pour les canalisations de l'eau et du gaz, lorsque celles-ci n'exigent pas un diamètre considérable. On l'emploie encore pour recouvrir les toitures. Il sert aussi à joindre les pièces métalliques, telles que les grosses conduites en fonte qui servent pour l'eau et pour le gaz ; de faibles écartements de ces pièces ne produisent pas la rupture du plomb qui les relie. Quand il s'agit de produire des joints étanches, par compression de pièces métalliques, le plomb est également très employé. On l'emploie, à cause de sa résistance à l'acide sulfurique pas trop concentré, pour faire les chambres de plomb servant à la fabrication de l'acide sulfurique. Les feuilles de plomb sont reliées les unes aux autres par soudure simple du métal au métal (soudure autogène). On peut

amener dans des alambics en plomb l'acide sulfurique jusqu'à un degré de concentration assez grand. Sa résistance à un grand nombre d'agents chimiques le fait employer fréquemment pour protéger des appareils servant dans différentes industries. Une grande quantité est utilisée pour les projectiles de guerre (balles, chemises d'obus, etc.) et pour la chasse. En fils fins, il sert à attacher les plantes délicates qu'il ne blesse pas comme les fils de fer : ces fils ne s'altèrent presque pas à l'air. Il entre dans la composition d'un grand nombe d'alliages. Enfin un grand nombre de ses composés, tels que la céruse, le minium, le chromate de plomb, la litharge, etc., ont des applications industrielles importantes.

ÉQUIVALENT DU PLOMB.

Les premières recherches sur l'équivalent du plomb sont dues à Berzelius qui dès 1818 avait trouvé le nombre 103,56. Plus tard (*Ann. de Pogg.*, t. XIX. p. 300) en réduisant l'oxyde de plomb dans l'hydrogène il est arrivé au nombre 103,58, moyenne d'un certain nombre de déterminations. Turner (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XIII, p. 14) a indiqué le nombre 103,61, et Longchamp (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXIV, p. 103) est arrivé à 103,65, en opérant également la réduction de l'oxyde de plomb dans l'hydrogène.

Berzelius admet le nombre 103,5 qui est encore adopté aujourd'hui.

Marignac (*Arch. des sciences phys. et nat.*, nouvelle période, t. I, p. 227, 1858), en déterminant le poids d'argent qu'il faut pour précipiter exactement le chlore contenu dans du chlorure de plomb recristallisé trois fois et chauffé à 200 degrés, a trouvé:

Chlorure de plomb, desséché à 200°.	4,9975	4,9980	5	5
Argent........................	3,8810	3,8835	3,8835	3,8860
Équivalent du plomb...........	103,57	103,49	103,55	103,44

La moyenne de ces résultats est 103,52 et, en tenant compte des erreurs possibles, il est égal à 103,5, nombre qu'avait trouvé Berzelius.

Dumas (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. LV, p. 194) a déterminé à son tour l'équivalent du plomb en cherchant la quantité d'argent nécessaire à la précipitation complète du chlore contenu dans des poids déterminés de chlorure de plomb. Voici les résultats de ses expériences :

Le chlorure de plomb était obtenu en traitant de l'acétate neutre de plomb en beaux cristaux au moyen de l'acide chlorhydrique. Le chlorure obtenu était purifié par des dissolutions successives dans l'eau bouilante chargée d'acide chlorhydrique et par des cristallisations.

Le chlorure ainsi obtenu était séché soit dans le vide sec à 200 degrés (exp. I),

soit dans un courant d'acide chlorhydrique à 250 degrés (exp. II et III), soit à 300 degrés dans un courant de chlore sec (exp. IV et V).

Dumas a trouvé que :

I.	9,897	de chlorure de plomb	exigent	7,678	d'argent.
II.	18,384	—	—	14,255	—
III.	15,080	—	—	11,695	—
IV.	15,555	—	—	12,062	—
V.	19,057	—	—	14,280	—

D'où l'équivalent du plomb est :

I.	103,74
II.	103,78
III.	103,76
IV.	103,76
V.	103,74
Moyenne.	103,75

Cependant cet équivalent est trop élevé. En effet le chlorure de plomb retient jusqu'à sa température de fusion une certaine quantité d'eau qui, en se dégageant, entraîne de l'acide chlorhydrique. En tenant compte de ce fait et en déterminant la quantité d'eau retenue dans le chlorure de plomb, Dumas croit devoir adopter le même nombre que Berzelius (103,5) avait trouvé en réduisant l'oxyde de plomb par l'hydrogène.

Stas (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 1860, 2e série, t. X) a repris la détermination de l'équivalent du plomb, en faisant la synthèse de l'azotate et du sulfate de plomb.

Pour préparer du plomb pur, il a commencé par faire du carbonate de plomb pur qu'il a décomposé par le cyanure de potassium en fusion ; le métal obtenu fut refondu une deuxième fois avec du cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine. Stas a aussi préparé du plomb pur en réduisant le chlorure de plomb, soit avec du cyanure de potassium, soit avec du carbonate de soude et du flux noir.

Azotate de plomb. — Une fois le plomb purifié, Stas l'attaque par l'acide azotique concentré ; il se forme peu à peu de l'azotate de plomb cristallisé qui se dissout très peu dans l'excès d'acide azotique ; il a fallu près de quarante-huit heures pour attaquer vers 75 degrés 150 à 200 grammes de plomb. Il entretient la chaleur nuit et jour jusqu'à dessiccation complète après l'attaque entière du plomb ; ensuite il porte le tout à une température de 125 à 130 degrés. Il lui a fallu ensuite chauffer plusieurs jours de suite à 140 degrés. Il est en effet très difficile de dessécher complètement le nitrate de plomb et il faut les soins les plus minutieux pour mener à bien cette opération.

100 parties de plomb ont donné 159,974 d'azotate séché à l'air et 159,964 dans le vide à 155 degrés.

Sulfate de plomb. — L'azotate de plomb produit transformé en sulfate a donné pour 100 parties de plomb 146,4275 de sulfate de plomb.

De ces expériences Stas conclut pour équivalent du plomb:

103,453...... en partant du plomb et arrivant au sulfate;
103,460...... — — à l'azotate;

nombres très voisins de ceux trouvés par Berzelius et par Dumas.

ATOMICITÉ DU PLOMB.

L'atomicité du plomb est tantôt 2, tantôt 4. Pour la plupart des composés minéraux l'atomicité est 2. Si l'on détermine l'atomicité du plomb d'après le nombre de radicaux éthyliques ou méthyliques capables de se combiner avec lui, on trouve le nombre 4. La formule du plomb méthyle trouvé par Cahours est, d'après Boutlerow (*Bull. Soc. chim.*, 1863, p. 595), Me^4Pb ($Pb = 207$) et la densité de vapeur de ce corps est, en employant la méthode de Gay-Lussac, la suivante, aux différentes températures:

Température...	115°	121°	125°	130°
Densité.......	9,66	9,58	9,58	9,52

L'atomicité du plomb doit donc être considérée comme 2 ou 4 et son poids atomique est considéré comme égal à 207.

PRINCIPAUX ALLIAGES DU PLOMB.

ALLIAGE DE PLOMB ET DE POTASSIUM.

D'après Gay-Lussac et Thénard, quand on chauffe du potassium et du plomb, il y a combinaison des deux métaux et formation d'une matière dure, facilement fusible et très cassante. Cette matière décompose facilement l'eau. Les dissolutions des acides dans l'eau l'attaquent énergiquement.

Il paraît aussi se produire un alliage de plomb et de potassium quand on chauffe ensemble de l'oxyde de plomb et de la crème de tartre ou de l'oxyde de plomb et du flux noir (mélange de carbonate de potasse, de carbonate de chaux et de charbon obtenu par la calcination de la crème de tartre brute). Dans cette opération on l'obtient à l'état de grenaille grise, dure, dont la composition n'a pas été déterminée. D'après Vauquelin, ce corps ne décompose pas l'eau; d'après Serullas, la décomposition de l'eau se ferait lentement en présence du corps obtenu.

ALLIAGE DE PLOMB ET DE SODIUM.

Les mêmes auteurs ont obtenu, en chauffant 4 parties de plomb en limaille avec 1 partie de sodium, un alliage gris bleuâtre, peu ductile, dont le point de fusion est voisin de celui du plomb, oxydable l'air, faisant effervescence en présence des acides, attaqué lentement par l'eau. En augmentant la proportion de sodium, l'alliage devient plus dur et plus oxydable et attaquable par l'eau et par les acides.

ALLIAGE D'ARSENIC, DE PLOMB ET DE POTASSIUM(?).

Cet alliage se produit, d'après Serullas (*Journ. de phys.*, t. XCIII, p. 137), quand on fait chauffer dans un creuset bien fermé un mélange de 2 parties de plomb, de 1 partie d'acide arsénique et de 2 parties de crème de tartre. La matière fondue qui se produit dans ces conditions n'a pas été bien déterminée. L'eau ne l'attaque pas. Mais, si on la met en présence de mercure sous l'eau et qu'on l'agite, il se produit un dégagement d'arséniure d'hydrogène. Ceci fait supposer que le mercure a simplement détaché, de la masse fondue, du plomb en excès, et que le véritable alliage obtenu a été englobé dans un excès de plomb. Mais il y a à faire des réserves sur ce point.

ALLIAGE DE PLOMB ET D'ARGENT.

Le plomb et l'argent s'allient en toutes proportions. Ces alliages sont remarquables par ce fait qu'ils s'oxydent à l'air à haute température, avec production d'oxyde de plomb, tandis que l'argent reste inaltéré. Ce fait est utilisé dans la coupellation. Quand l'alliage de plomb et d'argent renferme d'autres métaux tels que le cuivre, ces métaux sont oxydés. Les oxydes formés sont plus légers que l'alliage restant et peuvent être enlevés mécaniquement. Si l'on filtre le mélange ou la combinaison d'oxydes fusibles, on retrouve l'argent métallique. Ce fait est réalisé avec les coupelles de cendres d'os dans lesquelles les oxydes fusibles sont absorbés, tandis que l'argent reste non miscible et absorbable par cette matière. Il y a là un phénomène semblable à celui qui se produit dans la filtration de beaucoup de substances mélangées, et utilisé pour la séparation des liquides (huile et eau, éther et eau, etc.).

Ces faits sont utilisés dans le traitement des plombs argentifères.

Les alliages de plomb et d'argent sont plus fusibles que le plomb pur, de sorte que si on laisse refroidir un mélange de plomb et d'argent très riche en plomb, les cristaux qui se forment d'abord sont constitués par du plomb pur. La partie fondue qui reste est un alliage d'argent et de plomb enrichi en argent. C'est sur ce fait qu'est basé le procédé d'extraction de l'argent du plomb argentifère, dit procédé de Pattinson ou *Pattinsonage*.

ALLIAGE DE PLOMB ET DE THALLIUM.

Le plomb forme avec le thallium des alliages dont l'un, correspondant à la formule PbTl, se présente sous la forme d'une matière molle, amorphe, fusible au-dessus de 250 degrés. L'acide sulfurique étendu enlève de cet alliage le thallium avec dégagement d'hydrogène, tandis que le plomb reste inattaqué.

ALLIAGE DE PLOMB, DE THALLIUM ET DE BISMUTH.

Carstenjen a obtenu par la fusion de 6 parties de plomb, 6 de bismuth et 1 de thallium, un alliage très brillant, d'apparence cristalline, fusible vers 130 degrés (*Journ. prakt. Chem.*, t. CII, p. 83).

ALLIAGE DE PLOMB ET DE MANGANÈSE.

Quand on réduit au creuset brasqué, avec du charbon, un mélange d'oxyde de plomb et de protoxyde de manganèse (oxydes pris suivant le rapport de leurs poids moléculaires), on obtient un alliage homogène, ductile et compact.

ALLIAGE DE PLOMB ET DE ZINC.

Ces deux métaux ne semblent pas pouvoir facilement s'allier et, quand on les fait fondre ensemble, ils ne se dissolvent que faiblement l'un l'autre. Le zinc, même en faibles proportions (environ 1 pour 100), rend le plomb dur, polissable, sans le rendre moins malléable. A haute température tout le zinc est expulsé de cet alliage.

ALLIAGE DE PLOMB, DE ZINC ET DE BISMUTH.

Quand on ajoute du bismuth au mélange de plomb et de zinc, on obtient des alliages homogènes dont quelques-uns sont fusibles dans l'eau bouillante.

ALLIAGE DU PLOMB ET DE L'ARSENIC.

Le plomb peut s'allier avec l'arsenic en toutes proportions sans qu'il paraisse se produire des combinaisons bien définies et bien stables. Comme ces alliages offrent peu d'intérêt, ils n'ont pas été étudiés d'une façon spéciale. Le plomb, par l'addition d'arsenic, même en petites quantités, se modifie et perd ses propriétés de corps mou et malléable. Ainsi il suffit de 3 à 4 millièmes d'arsenic pour donner au plomb destiné à faire le plomb de chasse une dureté suffisante pour l'usage auquel on le destine. Un alliage de 6 parties de plomb et de 1 partie d'arsenic est cristallisé.

On obtient des alliages d'arsenic et de plomb par action directe des deux corps l'un sur l'autre ou par réduction des arsénites et arséniates de plomb en présence du charbon. La teneur finale en arsenic semble dépendre de la température à laquelle on opère et une élévation suffisante de température semble permettre l'expulsion complète de l'arsenic des alliages obtenus.

PLOMB ET ÉTAIN.

Le plomb semble s'allier à l'étain en toutes proportions pour donner des mélanges dont la ductilité et la dureté sont supérieures à celles du plomb et à celles de l'étain. Un certain nombre d'entre eux sont plus fusibles que l'étain, tous plus fusibles que le plomb. Leur densité est tantôt inférieure, tantôt supérieure à la densité moyenne calculée d'après leur composition chimique. Un grand nombre de ces alliages ont été obtenus et étudiés. Les deux plus intéressants sont : l'alliage dit *soudure des plombiers*, renfermant de 50 à 66 pour 100 de plomb et qui paraît avoir été employé de toute antiquité, et l'alliage pour ustensiles de ménage renfermant environ 8 pour 100 de plomb.

Pour ce dernier, il est intéressant de savoir si cette proportion de plomb n'est pas suffisante pour céder aux aliments acides une certaine proportion de plomb. Les avis des chimistes sont partagés à ce sujet. Le criterium de ces recherches a été la résistance de ces vases à l'acide acétique; probablement les acides acétiques avec lesquels ils ont opéré n'étaient pas de concentration

identique ou même les alliages sur lesquels ils ont opéré renfermaient sans doute des éléments autres que l'étain et que le plomb, et présentaient des résistances à l'action de l'acide acétique variables avec la composition exacte des alliages.

Ces alliages fondus s'oxydent plus facilement à l'air que chacun des métaux séparément; la chaleur de combustion propre à chacun des métaux est ici augmentée de la chaleur de combinaison des oxydes. Ainsi un alliage de 4 à 5 parties de plomb et de 1 partie d'étain brûle assez facilement, et il donne naissance à la matière appelée industriellement *potée d'étain*, qui entre dans la fabrication des émaux.

Riche (*Compt. rend.*, t. LV, p. 143; *Bull. Soc. chim.*, 1862, p. 323) a cherché à établir l'existence de combinaisons définies de plomb avec certains métaux, en étudiant la contraction produite en alliant ce métal à d'autres par fusion, et coulant rapidement l'alliage formé dans une lingotière longue et étroite, de façon à éviter autant que possible la liquation. Il a trouvé les résultats suivants pour le plomb et l'étain :

Alliages de plomb et d'étain.

	Densité calculée.	Densité trouvée.	Différence.	
Sn^5Pb	8,047	8,046	— 0,001	
Sn^4Pb.......	8,193	8,195	+ 0,002	
$Sn^3Pb^{1/2}$......	8,289	8,2915	+ 0,0025	
Sn^3Pb........	8,407	8,414	+ 0,007	maximum de dilatation.
$Sn^3Pb^{1/2}$	8,562	8,565	+ 0,003	
Sn^2Pb........	8,764	8,7662	+ 0,0022	
$SnPb^{1/2}$......	9,044	9,046	+ 0,0020	
SnPb	9,455	9,451	— 0,004	
$SnPb^2$.......	10,115	10,110	— 0,005	
$SnPb^3$.......	10,437	10,419	— 0,018	

Forbes (*Philos. Mag.* [4], t. XXIX, p. 139) a analysé un alliage de plomb et d'étain trouvé dans des minerais aurifères de Bolivie :

Analyse.	a.	b.
Étain.........	78,75	79,52
Plomb	20,42	19,71
Cuivre........	traces	0,09
Fer	0,20	0,17
Arsenic.......	0,17	traces
	99,54	99,51

La formule de ce minerai serait donc :

$$PbSn^7,$$

formule exigeant :

Étain	79,96
Plomb.............	20,04
	100,00

ALLIAGES DE PLOMB ET D'ANTIMOINE.

Le plomb et l'antimoine s'allient en toutes proportions; on a obtenu des alliages cristallisés.

Le plus important de ces alliages est celui qui sert à faire les caractères d'imprimerie. Il s'obtient en fondant ensemble du plomb et de l'antimoine et coulant dans des moules spéciaux la matière fondue. La composition varie de façon à contenir de 17 à 22 pour 100 d'antimoine. Il présente alors une résistance assez grande pour ne pas être écrasé par les presses, et il est assez mou pour ne pas couper le papier. On ajoute quelquefois à l'alliage des caractères d'imprimerie quelques centièmes d'étain, ce qui augmente la ténacité de l'alliage. La densité de l'alliage formé de 83 parties en poids de plonmb et de 17 parties d'antimoine est de 10,68; celle de l'alliage contenant 22 pour 100 d'antimoine est de 9,54 (Moser, *Jahr. Ber.*, 1849, p. 640).

Calvert et Johnson (*Philos. Mag.* [4], t. XVIII, p. 354), Riche (*Compt. rend.*, t. LV, p. 143), et Mathiessen (*Ann. de Pogg.*, t. CXX, p. 21), ont donné la densité d'un certain nombre d'alliages de plomb et d'antimoine obtenus en fondant ensemble du plomb et de l'antimoine suivant des rapports déterminés, rapports de leurs équivalents. D'après ces recherches, l'alliage Pb^5Sb^2 a une densité égale à 10,040, moyenne des densités des métaux employés. En partant de cet alliage, si l'on vient à augmenter la proportion de plomb, la densité est plus forte que la densité moyenne; si c'est l'antimoine qui augmente, la densité est inférieure à la densité moyenne.

Les alliages faits en proportions définies peuvent être amenés à cristalliser. En particulier l'alliage PbSb donne des cristaux assez volumineux assemblés en houppes. Ces cristaux ne perdent d'antimoine, par volatilisation, que lorsqu'il y a plus de deux équivalents de ce métal pour un équivalent de plomb.

Kersten (*Ann. de Pogg.*, t. LV, p. 118) a rencontré à l'état de cristaux très nets un alliage ayant sensiblement la formule $Pb^{18}Sb$.

Cet alliage s'était formé sur la sole d'un fourneau sous la forme de prismes hexagonaux aplatis; il était gris d'acier, malléable, quoique dur, moins fusible que le plomb. Voici l'analyse que Kersten donne de cette matière, qui, on le voit, a une composition assez complexe :

Pb................	90,10
Sb................	6,48
Zn................	1,42
Cu................	1,50
Az................	0,24
Ni, As, S..........	traces

Il résulte donc de cette analyse qu'il n'est pas possible de regarder la matière examinée comme un alliage défini ou de lui donner une formule rationnelle.

Riche a étudié les alliages de plomb et d'antimoine au point de vue de leur densité.

Alliages d'antimoine et de plomb.

	Densité calculée.	Densité trouvée.	Différence.	
Sb^4Pb	7,237	7,217	— 0,23	
Sb^3Pb	7,385	7,361	— 0,24	
Sb^2Pb	7,651	4,622	— 0,29	
SbPb	8,271	8,233	— 0,38	
$SbPb^2$	9,046	8,999	— 0,47	maximum de contraction.
$SbPb^3$	9,510	9,502	— 0,08	
$SbPb^4$	9,819	9,817	— 0,02	
$SbPb^5$	10,040	10,040	0	
$SbPb^6$	10,206	10,211	+ 0,05	
$SbPb^7$	10,335	10,344	+ 0,09	
$SbPb^8$	10,438	10,455	+ 0,17	
$SbPb^9$	10,521	10,541	+ 0,20	
$SbPb^{10}$	10,592	10,615	+ 0,23	maximum de dilatation.
$SbPb^{11}$	10,652	10,673	+ 0,21	
$SbPb^{12}$	10,702	10,722	+ 0,20	
$SbPb^{13}$	10,746	10,764	+ 0,18	
$SbPb^{14}$	10,785	10,502	+ 0,17	

Riche conclut d'après le maximum ou minimum de contraction à l'existence de composés définis. Ces composés seraient donc :

$SbPb^2$, $SbPb^{10}$.

L'acide chlorhydrique exerce une action curieuse sur les alliages de plomb et d'antimoine, renfermant de 1 à 20 pour 100 d'antimoine. Cet acide concentré attaque ces alliages : il y a dégagement de gaz, les plaques gonflent, deviennent friables et se recouvrent de chlorure de plomb qu'on peut détacher sous forme de prismes.

ALLIAGES DE PLOMB, D'ÉTAIN ET D'ANTIMOINE.

Certains de ces alliages ont été utilisés, soit pour l'imprimerie, soit dans la teinture sur étoffe :

Analyse.	Caractères d'imprimerie (Varntrapp).		
Pb	55,0	61,3	69,2
Sb	22,7	18,8	19,5
Sn	21,1	20,2	9,1
Cu	»	»	1,7

Analyse.	Teinture sur étoffes (Fischer).
Pb	37,44
Sb	46,81
Sn	15,75

ALLIAGES DE PLOMB ET DE BISMUTH.

Le plomb et le bismuth s'allient en toutes proportions. L'addition de peu de bismuth rend le plomb plus ductile, mais plus dur. L'addition de quantités considérables de bismuth donne des alliages cassants, cristallins. Le densité de ces alliages est supérieure à la densité moyenne des métaux employés. La fusibilité des alliages est inférieure à celle du plomb.

Voici les densités de quelques alliages faits suivant le rapport d'équivalents indiqués :

Alliages de plomb et de bismuth.

	Densité calculée.	Densité trouvée.	Différence.	
Bi^2Pb	18,099	10,232	+ 0,133	
BiPb	10,288	10,519	+ 0,231	
$BiPb^2$	10,536	10,931	+ 0,395	
$BiPb^{2+\frac{1}{2}}$	10,622	11,038	+ 0,416	
$BiPb^3$	10,448	11,108	+ 0,660	maximum de dilatation.
$BiPb^{3+\frac{1}{2}}$	10,748	11,166	+ 0,418	
$BiPb^4$	10,797	11,194	+ 0,397	
$BiPb^5$	10,874	11,209	+ 0,335	
$BiPb^6$	10,932	11,225	+ 0,293	
$BiPb^7$	10,979	11,235	+ 0,254	

Voici le point de fusion de quelques-uns de ces alliages :

Pb^3Bi	fond entre	163 et 171°
Pb^2Bi^3....	—	à 122°,4
$PbBi^2$	—	à 120°,2

La plupart de ces alliages se contractent par le refroidissement, le maximum de contraction correspondant à l'alliage Pb^3Bi.

ALLIAGES DE PLOMB, D'ÉTAIN ET DE BISMUTH.

Ces alliages sont remarquables par leur fusibilité et on les a recherchés pour diverses applications industrielles. Différentes formules ont été proposées :

1° *Alliage de Newton et de d'Arcet :*

Plomb	5 parties.
Bismuth	8 —
Étain	3 —

Fusible à 94°,5, dans la vapeur d'eau bouillante, même à des altitudes assez élevées.

2° *Alliage de Rose :*

Plomb	1 partie.
Bismuth	2 —
Étain	1 —

Fusible à 93°,75, de densité égale à 8,9. Cet alliage se dilate entre zéro et 45 degrés, se contracte ensuite, puis se dilate à nouveau. Vers 92 degrés, son volume est ce qu'il était à zéro, puis il continue à se dilater.

La substitution du cadmium au plomb ne semble pas changer sensiblement le point de fusion de cet alliage.

3° *Alliage de Lichtenberg :*

Plomb	2 parties.
Étain	3 —
Bismuth	5 —

Fusible à 91°,6.

4° *Alliage de Doebereiner :*

Plomb	312
Étain	177
Bismuth	426

Fusible à 99 degrés.

5° *Alliage fusible à 70 degrés :*

Plomb	13 parties.
Étain	3 —
Bismuth	6 —

D'autres alliages de ces trois métanx ont été indiqués. Leur fusibilité, leur facilité à cristalliser, leur densité varient avec les proportions suivant lesquelles sont faits les alliages. Un fait curieux, c'est que l'addition de potassium à ces alliages relève leur point de fusion.

ALLIAGE DE PLOMB, D'ÉTAIN, D'ANTIMOINE ET DE BISMUTH.

Le *Queen's metal*, employé pour la fabrication de divers ustensiles de ménage, est formé surtout d'étain, de plomb, d'antimoine et de bismuth.

Voici une analyse de Bolley, d'un de ces alliages :

Plomb	9 parties.
Étain	1 —
Bismuth	1 —
Antimoine	1 —

Nous avons eu l'occasion d'analyser des alliages de cette sorte, surtout employés pour la fabrication de vaisselle et utilisés ensuite pour la fabrication de fausse monnaie à cause de la sonorité du mélange. Ces alliages, formés de plomb, d'étain, de bismuth, d'antimoine et d'un peu de cuivre, avaient des compositions assez variables.

ALLIAGE DE PLOMB, D'ÉTAIN, DE CADMIUM ET DE BISMUTH.

Ces alliages sont remarquables par leur fusibilité.

1° L'alliage de :

Plomb...............	8 parties.
Bismuth.............	15 —
Étain................	4 —
Cadmium............	3 —

obtenu en introduisant dans un creuset chauffé les métaux dans l'ordre inscrit, donne un alliage se ramollissant entre 55 et 60 degrés, et devenant liquide au-dessus de 60 degrés. Cet alliage est blanc d'argent, ne s'altère pas à l'air, et est susceptible d'un beau poli.

2° L'alliage formé de :

Plomb.............	4 parties.
Bismuth............	7 à 8 —
Étain..............	2 —
Cadmium...........	1 à 2 —

fond entre 65 et 71 degrés.

3° L'alliage formé de :

Plomb...............	2 parties.
Bismuth..............	4 —
Étain.................	1 —
Cadmium............	1 —

est fusible vers 65°,5.

D'autres alliages faits dans différentes proportions de ces métaux ont des points de fusion voisins des précédents.

Le cadmium peut abaisser singulièrement le point de fusion des alliages de plomb, de bismuth et d'étain.

ALLIAGES DE PLOMB ET DE CUIVRE.

Ces alliages peuvent s'obtenir en fondant ensemble à température élevée un mélange de plomb et de cuivre et refroidissant brusquement la masse fondue.

Ces alliages présentent, à un degré très élevé, le phénomène de la liquation. Ils paraissent, en effet, presque toujours se séparer en un alliage riche en cuivre et peu fusible, et un autre pauvre en cuivre et facilement fusible. Quand on les a obtenus par refroidissement brusque, ils sont de couleur grise, tirant plus ou moins sur le rouge suivant la proportion de cuivre. De faibles quantités de plomb diminuent la ductilité du cuivre, et 1 pour 100 de ce métal allié au cuivre rend ce dernier impropre aux travaux auxquels on soumet ce métal. On peut obtenir cependant des objets assez beaux, mais moulés, contenant du cuivre allié à une assez forte proportion de plomb.

ALLIAGES DE PLOMB, DE CUIVRE ET DE ZINC.

Le laiton prend des qualités spéciales quand on lui incorpore une certaine quantité de plomb : il devient plus facile à buriner; mais il devient moins malléable.

ALLIAGES DE PLOMB, DE CUIVRE ET D'ÉTAIN.

Un grand nombre de statues et surtout de monnaies en bronze de l'antiquité provenant soit de la Grèce, soit de l'Italie, sont des alliages de ces trois métaux. Un grand nombre d'analyses ont été faites et elles montrent que ces alliages renferment une proportion variable de ces trois métaux, mais qu'ils les renferment presque toujours associés tous les trois.

ALLIAGES DE PLOMB, DE CUIVRE, D'ÉTAIN ET DE ZINC.

Ces alliages forment les bronzes des statues qui renferment ces quatre métaux en proportions diverses, comme le montrent les nombreuses analyses qui ont été faites

BRONZES JAPONAIS.

L'analyse d'un certain nombre de bronzes japonais a montré que la plupart renferment du plomb. La belle patine foncée qui fait rechercher ces bronzes, peut-être autant que la forme et la décoration de ces objets, est obtenue en les faisant chauffer.

Morin a trouvé que ces bronzes renferment :

Plomb............	10 à 20	pour 100.
Cuivre............	72 à 85	—
Étain..............	3 à 7	—
Zinc...............	1 à 6	—

Kalischer a trouvé pour un de ces bronzes les nombres suivants :

Plomb................	12	pour 100.
Cuivre................	76	—
Etain................	4,4	—
Zinc................	6,5	—

PLOMB ET PALLADIUM.

Quand on fait fondre ces métaux à parties égales, ils s'allient avec production de lumière. L'alliage solidifié est de couleur grise, dur et cassant.

L'alliage Pb^3Pb se présente à l'état de poudre cristalline de densité supérieure à la densité calculée. Les acides, même l'acide acétique, au contact de l'air, l'attaquent et les deux métaux sont attaqués.

ALLIAGE DE PLOMB ET DE PLATINE.

Sainte-Claire Deville a fait connaître un alliage de plomb et de platine, et la facilité avec laquelle le plomb s'y oxyde.

Bauer a observé le même fait avec un alliage de plomb (3 parties) et de platine (1 partie) tellement cassant qu'on pouvait le broyer dans un mortier. Après quelques semaines d'exposition dans une atmosphère humide renfermant de l'acide carbonique, de l'air et des vapeurs acétiques, le produit fut lavé à l'acide acétique faible, puis à l'eau. La poudre brune primitive était remplacée par une poudre cristalline, d'un gris d'acier, mélangée d'une poudre amorphe, qui n'est autre que du platine que des lavages permettent d'enlever mécaniquement.

La poudre cristalline correspond à l'alliage PbPt, renfermant 48,82 de platine et 51,18 de plomb.

Les acides minéraux l'attaquent facilement. Il fond facilement en une matière cristalline très cassante. Sa densité est de 15,77, inférieure, par conséquent, à la densité théorique, qui est de 16,150.

ALLIAGES DE PLOMB ET DE MERCURE.

Le plomb et le mercure s'allient en toutes proportions. Becquerel a obtenu un alliage cristallisé en trempant des feuilles de plomb dans une solution de sublimé corrosif. Quand on électrise un sel de plomb en se servant de mercure comme électrode négatif, on obtient encore un alliage cristallin.

Le mercure dissout le plomb à froid, plus facilement à chaud. La fluidité de l'alliage diminue quand la teneur en plomb augmente. L'alliage fait à parties égales de matières, cristallise.

Le mercure, ajouté à différents alliages de plomb, diminue leur fusibilité.

L'alliage de plomb et d'antimoine, additionné de mercure, est moins oxydable que l'alliage seul.

Il paraît exister deux amalgames de plomb définis : l'un, Pb^4Hg^3, obtenu en mélangeant 2 parties de plomb et de mercure et laissant digérer à l'air en présence d'acide acétique jusqu'à cessation d'attaque ; l'autre, $Pb^{16}Hg$, obtenu en chauffant les amalgames de plomb dans la vapeur de mercure jusqu'à production de poids constant. Les amalgames de plomb, comme un certain nombre d'autres amalgames, perdent en effet tout le mercure qu'ils renferment quand on les chauffe vers 440 degrés (ébullition du soufre) en éliminant les vapeurs de mercure.

ALLIAGES DE PLOMB ET D'OR.

L'or se dissout très facilement dans le plomb en fusion. Les alliages formés sont très cassants. Des traces de plomb suffisent pour diminuer la ductilité de l'or. Les alliages de ces deux métaux sont moins denses que la densité moyenne. Quand on les chauffe, le plomb s'oxyde et l'or reste inaltéré. Les alliages de plomb et d'air se coupellent comme les alliages d'argent. L'acide acétique, même, en présence de l'air, débarrasse du plomb les alliages d'or.

COMBINAISONS HALOGÈNES DU PLOMB.

FLUORURE DE PLOMB, PbFl.

Ce corps a été surtout étudié par Fremy. Il ne se produit pas directement par l'action de l'acide fluorhydrique sur le plomb. On peut, en effet, manier l'acide fluorhydrique dans des récipients de plomb, seuls récipients, du reste, utilisés pour les belles recherches de Gay-Lussac et Thénard sur l'acide fluorhydrique, sans qu'il y ait attaque.

Pour préparer ce corps, il faut attaquer les oxydes de plomb par l'acide fluorhydrique ou précipiter les sels solubles de plomb par des fluorures solubles ou par l'acide fluorhydrique.

Le fluorure de plomb n'est pas absolument insoluble dans l'eau, ni dans une liqueur étendue d'acide fluorhydrique, ni dans la plupart des sels.

Il se présente sous la forme d'une matière blanche, variant de structure et d'aspect suivant les conditions dans lesquelles on l'obtient. Récemment précipité, il est amorphe; cette matière amorphe se transforme à la longue en une matière d'aspect cristallin : il est facilement fusible et donne une matière jaunâtre par refroidissement. La chaleur ne permet pas sa décomposition. L'oxygène et l'air secs ne l'altèrent à aucune température. La chaleur n'agit pas sur lui; mais la vapeur d'eau, l'air humide, l'altèrent à chaud, et il se produit de l'acide fluorhydrique et de l'oxyde de plomb. Le phosphore, le soufre n'agissent pas sur lui. Mais, si l'on fait intervenir des composés silicatés ou boratés, il se produit des réactions complexes qu'il est facile de prévoir. Les acides énergiques, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, l'attaquent plus ou moins facilement, et il se produit des sels doubles ou une décomposition complète suivant la façon d'opérer. Les solutions alcalines l'attaquent.

Toutes ces réactions sont, du reste, faciles à prévoir en tenant compte de l'analogie du fluor et du chlore et des quantités de chaleur dégagées.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Fremy).
Pb.............	84,49	84,37
Fl..............	15,51	»

OXYFLUORURE DE PLOMB.

Ce corps se produit par l'action de l'ammoniaque sur le fluorure de plomb. Il se produit une matière blanche, de saveur astringente, soluble dans l'eau, moins soluble dans le fluorure d'ammonium, et qui ne paraît pas présenter une stabilité bien grande. La solution aqueuse, au contact de l'air, absorbe

l'acide carbonique et abandonne un mélange de fluorure et de carbonate de plomb.

On l'obtient encore en faisant chauffer un mélange de fluorure alcalin et d'oxyde de plomb. On reprend la matière fondue par l'eau après l'avoir réduite en poudre fine. L'oxyfluorure reste insoluble ou très peu soluble dans l'eau.

FLUOCHLORURE DE PLOMB, Pb^2FlCl.

Berzelius a obtenu ce corps, peu soluble dans l'eau et indécomposable par elle, plus soluble dans l'acide azotique, en ajoutant à une solution de fluorure de sodium une dissolution saturée et bouillante de chlorure de plomb, ou en ajoutant une solution d'acétate de plomb à une dissolution de fluorure de sodium et de sel marin. La poudre blanche obtenue est anhydre et ne renferme aucun excès d'acide.

FLUOBORURE DE PLOMB, $PbFl,2BoFl^3$.

Ce corps s'obtient par l'action de l'acide hydrofluoborique sur le carbonate de plomb jusqu'au moment où la solution commence à se troubler. Par cristallisation ou évaporation de la liqueur, on obtient des cristaux très nets. L'eau, l'alcool décomposent assez facilement ce corps en un précipité basique et une liqueur acide.

En faisant fondre un mélange de fluoborate et d'oxyde de plomb, on obtient une matière à laquelle l'eau enlève un sel basique précipitable partiellement par l'acide carbonique.

CHLORURE DE PLOMB.

Ce corps se trouve dans les déjections volcaniques et a reçu le nom de *Cotunnite*.

Pour le préparer, on précipite une dissolution d'un sel de plomb par de l'acide chlorhydrique. On peut employer aussi un mélange d'un sel de plomb et d'un chlorure soluble ou attaquer l'oxyde de plomb par l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique n'attaque guère le plomb à froid en l'absence de l'oxygène ; à chaud, il y a dégagement d'hydrogène.

Le chlore attaque lentement le plomb.

Becquerel (*Compt. rend.*, t. XXXIV, p. 29) l'a obtenu à l'état de beaux cristaux sous forme de cubes ou d'aiguilles au moyen d'une attaque lente du plomb par un faible courant électrique en présence de chlorures.

Le chlorure de plomb est presque toujours d'apparence cristalline. On obtient des cristaux très nets en laissant refroidir lentement une solution de chlorure de plomb saturée à chaud. Ce sont des cristaux rhombiques.

Il est peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout pas 1 pour 100 vers 15 degrés. Sa solubilité dans l'eau pure augmente avec la température. L'eau aiguisée d'acide chlorhydrique n'en dissout pas 1 pour 1000. Ainsi, quand on ajoute à une dissolution saturée de chlorure de plomb dans l'eau une petite quantité d'acide chlorhydrique, voit-on apparaître des cristaux. Ces cristaux sont redissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, d'où l'eau les précipite de nouveau. Il y a probablement là un phénomène d'équilibre, ou production de chlorhydrates de chlorures. En effet, l'hydrogène sulfuré ne précipite pas le plomb d'une solution de chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le chlorure de plomb est soluble dans l'hyposulfite de soude et aussi dans les acétates alcalins. C'est ce qui explique pourquoi en ajoutant à de l'acétate de plomb, du chlorure de sodium, on n'obtient pas de précipité avec des liqueurs étendues, et qu'en tout cas on obtient des rendements de chlorure de plomb plus faibles qu'en ajoutant à de l'acétate de plomb de l'acide chlorhydrique très étendu. On comprend aussi que, si l'on ajoute à de l'acétate de plomb de l'acide chlorhydrique concentré, on puisse ne pas obtenir de précipité.

Le chlorure de plomb est peu soluble dans l'alcool faible, à chaud et à froid : il est insoluble dans l'alcool concentré.

Le chlorure de plomb obtenu par voie humide retient l'eau très énergiquement. Même à 250 degrés, il en renferme encore et l'on a vu la cause d'erreur que risque d'amener ce fait dans la détermination de l'équivalent du plomb. Quand on essaye de le fondre dans un courant d'acide carbonique, il se produit de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de plomb. On peut le fondre dans un courant d'acide chlorhydrique sans altération, ou encore quand il est sec. On obtient par fusion un liquide légèrement jaune qui par refroidissement se prend en une matière blanche d'aspect corné (plomb corné). Il n'est pas volatil en l'absence de l'air. En présence de l'air, il se volatilise partiellement pendant qu'il se dégage du chlore et qu'il reste dans l'appareil où l'on opère un résidu d'oxychlorure. C'est ce fait qui explique probablement les divergences entre les auteurs sur la densité du chlorure de plomb fondu, densité qui a été différente suivant les conditions où l'on a opéré. Cependant le chlorure de plomb fondu est moins dense que le chlorure précipité ou cristallisé.

Chauffé avec du soufre, il se transforme partiellement en sulfure de plomb. Au rouge, l'oxyde de carbone donne avec lui du plomb métallique et de l'oxychlorure de carbone. L'hydrogène phosphoré le réduit à l'état de plomb métallique pendant qu'il se dégage du phosphore et de l'acide chlorhydrique. L'acide hypochloreux le transforme en bioxyde de plomb et il se produit du chlore. Le chlore en présence de la lumière donne naissance au même phénomène.

Les alcalis le transforment en oxychlorure de plomb, puis en oxyde de plomb et même dissolvent l'oxyde produit.

En présence du chlorure de sodium, en solution saturée, ou d'une solution concentrée de chlorure de calcium, un courant de chlore donne un liquide jaune inaltérable en tubes scellés, même à la lumière. A l'air libre, cette liqueur laisse dégager du chlore et il se produit un précipité de chlorure de plomb.

Cette liqueur, versée lentement dans l'eau, donne un précipité, mélange de

chlorure et de bioxyde de plomb. Les alcalis en précipitent du bioxyde de plomb.

Le chlorure de plomb absorbe lentement et en se gonflant très peu, le gaz ammoniac et donne un produit correspondant à peu près à la formule $3 AzH^3, 2 PbCl$ (H. Rose).

Il bout entre 860 degrés et 1000 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée correspondre au nombre 138,6 comme poids atomique au lieu de 139.

Voici, d'après Ditte, la solubilité du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique.

1 kilogramme de solution aqueuse d'acide chlorhydrique renfermant le poids *p* de HCl pour 100, dissout les poids suivants de chlorure de plomb :

HCl.	0°.	20°.	40°.	55°.	86°.
—	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
0 °/₀..........	8,0	11,8	17,0	21,0	31,0
5,6............	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
16,0...........	1,2	1,4	3,2	5,5	12,0
18,0...........	2,4	4,8	7,2	9,8	19,8
21,9...........	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
31,5...........	11,9	14,1	19,0	24,0	38,0
46,0...........	29,8	»	»	»	»

CHLORURE DOUBLE DE PLOMB ET D'AMMONIUM.

André (*Compt. rend.*, t. LXCVI, p. 435) a obtenu, en additionnant du chlorure de plomb à une dissolution de sel ammoniac saturée à froid puis portée à l'ébullition et laissant refroidir, le composé :

$$2 PbCl, 9 AzH^4Cl, 3 HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl..............	49,87	49,65
Pb..............	26,36	26,32
AzH^3...........	19,15	19,45

Traité par l'eau froide en petite quantité, ce corps laisse déposer du chlorure de plomb. La potasse étendue le jaunit.

En prenant une solution de sel ammoniac saturée à chaud, c'est-à-dire poids égal d'eau et de sel (soit 200 grammes de chacun) et en y incorporant environ 90 grammes de chlorure de plomb, puis décantant à chaud, on obtient tout de suite un abondant précipité de lamelles très brillantes à éclat nacré. Séparé de ces cristaux au bout de peu de temps et rapidement séché sur le papier, ce corps a pour formule :

$$4 PbCl, 11 AzH^4Cl, 7 HO.$$

	Trouvé.	
Cl..............	44,10	44,09
Pb..............	34,35	34,28
AzH^3...........	15,40	15,48

En opérant de la même manière il se produit aussi le sel :

$$4\,PbCl,9\,AzH^4Cl,5\,HO.$$

En faisant dissoudre de la litharge, dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, André a obtenu le composé :

$$PbCl,9\,AzH^4Cl,4\,HO.$$

Par l'action prolongée de la chaleur, il s'est produit le corps :

$$PbCl,5\,AzH^5Cl,HO.$$

Ces sels sont décomposés par l'eau froide avec production d'oxychlorure de plomb, PbCl,PbO.

André (*Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 15) a encore obtenu le composé $PbCl,3\,AzH^4Cl,HO$ en faisant chauffer à une température inférieure à son point d'ébullition du sel ammoniac dissous dans son poids d'eau et incorporant peu à peu de la litharge. Ce corps se dépose sous la forme d'une poudre blanche cristallisée.

Ce produit, bouilli avec beaucoup d'eau renouvelée à plusieurs reprises, abandonne une poudre blanche dont la formule est :

$$PbCl,PbO,HO.$$

Les eaux de lavage évaporées ont laissé déposer des cristaux qui ont pour formule $4\,PbCl,AzH^4Cl,6\,HO$:

	Trouvé.		Calculé.
Cl......	26,44	»	26,75
Pb......	61,98	62,25	62,39
AzH^3....	2,80	2,91	2,56

Le composé $PbCl,3\,AzH^4Cl,HO$, chauffé en tube scellé avec 51 centimètres cubes d'eau à 200 degrés pendant cinq heures, puis refroidi lentement, a donné naissance à de belles aiguilles blanches qui constituent l'oxychlorure de plomb :

$$PbCl,PbO,HO.$$

	Trouvé.		Calculé.
Cl......	13,80	»	13,68
Pb......	79,09	79,23	29,76

Les eaux mères obtenues dans la préparation du composé $PbCl,3\,AzH^4Cl,HO$, précipitées par l'eau et chauffées à 200 degrés, ont donné le composé :

$$2\,PbCl,PbO,2\,HO.$$

Le sel $4PbCl, 11 AzH^4Cl, 7 HO$, chauffé avec de l'eau à 200 degrés, n'a donné que du chlorure de plomb.

BICHLORURE DE PLOMB, $PbCl^2$ (?).

L'existence de ce composé n'est pas nettement établie, quoiqu'elle ait été affirmée à plusieurs reprises.

Millon (*Journ. de pharm.* [3], t. XVIII, p. 299), en ajoutant par petites portions du bioxyde de plomb à de l'acide chlorhydrique fortement refroidi, a obtenu un liquide jaune duquel l'eau précipite du bioxyde de plomb. Ce liquide attaque les métaux avec production de chlorures : il agit comme décolorant et brûle l'acide oxalique avec dégagement d'acide carbonique.

Rivot, Beudant et Daguin (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. IV, p. 239), en dissolvant le bioxyde de plomb dans l'acide chlorydrique étendu et froid, ont obtenu un liquide rosé, duquel les alcalis précipitent du bioxyde de plomb et qui évaporé dans le vide, en présence de potasse, a donné naissance à un mélange de deux sortes de cristaux, du chlorure de plomb et un autre composé, supposé être $PbCl^2$.

Nikolukine (*Bull. Soc. chim.*, nouv. sér., t. XLV, p. 219) a obtenu, soit avec le minium, soit avec le bioxyde de plomb et l'acide chlorhydrique froid, une solution jaunâtre qui dégage constamment du chlore et qui donne un précipité brun rougeâtre avec les alcalis caustiques ou leurs carbonates. L'analyse de la substance obtenue semble permettre d'affirmer l'existence de ce composé, séparable du chlorure de plomb produit au moyen de chlorures alcalins.

Le bichlorure se dissout facilement dans le chlorure de potassium ; avec le chlorure d'ammonium en excès il donne un sel double insoluble.

Le protochlorure de plomb se dissout, au contraire, dans le chlorhydrate d'ammoniaque, mais est insoluble dans le chlorure de potassium.

D'après Fisher (*Journ. chem. Soc.*, t. XXXV), p. 2825, et Ditte (*Compt. rend.*, t. XCI, p. 765), l'existence du bichlorure de plomb est très probable. Un excès d'acide chlorhydrique dans la solution de $PbCl^2$ paraît provoquer la décomposition de ce corps.

SEL DOUBLE DE PERCHLORURE DE PLOMB ET DE CHLORURE DE CALCIUM, $CaCl, PbCl^2$.

Nicklès (*Ann. de chim. et de phys.* [4], t. X, p. 323) a obtenu un liquide de couleur jaune foncé, assez stable en vases clos, ayant à peu près cette formule (en dehors de l'eau) en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de chlorure de plomb et de chlorure de calcium. Cette liqueur donne avec le chlorure de manganèse un précipité de bioxyde de manganèse, avec l'acétate de plomb un précipité blanc qui se transforme en oxyde puce de plomb sous l'action de la chaleur. L'azotate de plomb donne aussi avec cette liqueur un précipité blanc, mais que la chaleur ne fait pas changer de couleur.

Cette liqueur dissout l'or en feuilles et sous l'action de l'eau abandonne du bioxyde de plomb. Les carbonates alcalins donnent avec elle ce même précipité.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
Pb	3,23	3,01
Ca	10,01	10,07
Cl	19,99	20,00
HO	66,77	»

OXYCHLORURES DE PLOMB.

Le chlorure de plomb peut se combiner en différentes proportions avec l'oxyde de plomb pour donner des oxychlorures dont le plus net paraît être le suivant :

$$PbCl,3PbO,$$

qui existe à l'état anhydre ou combiné à quatre équivalents d'eau.

1° PbCl, 3 PbO, 4 HO.

Ce corps se produit quand on traite le chlorure de plomb mis en suspension dans l'eau au moyen d'une solution alcaline. On a un corps assez pur en traitant par l'ammoniaque une solution aqueuse de chlorure de plomb. Ce corps se produit encore quand on précipite une solution d'acétate basique de plomb par du sel marin dissous dans l'eau. Le sel marin donne avec l'oxyde de plomb le même corps avec mise en liberté de soude. D'après Vauquelin, la meilleure proportion à garder est 1 partie de sel marin pour 7 d'oxyde de plomb finement pulvérisé. Le mélange est réduit en fine bouillie et chauffé. La masse devient blanche, épaisse. Il faut y rajouter de l'eau, la triturer. Au bout de quelques jours, on l'étend d'eau et on filtre. La solution est rendue alcaline par la soude et renferme très peu de chlorure de plomb et plus de sel marin. Un excès de sel marin n'est pas attaqué.

On a ainsi une masse blanche, molle, qui perd toute son eau par la chaleur et laisse le corps PbCl, 3 PbO. Ce corps, traité par les acides, abandonne son oxyde et laisse un résidu de chlorure de plomb. Il est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans les lessives de soude.

OXYCHLORURE DE PLOMB ANHYDRE.

2° PbCl, 3 PbO.

Ce corps s'obtient par déshydratation de l'hydrate précédent ou par fusion d'un mélange de chlorure de plomb et d'oxyde de plomb dans le rapport des

équivalents indiqué par la formule. On obtient une masse jaune verdâtre, lamelleuse, dont la poudre est d'un pâle léger.

3° 3 PbCl,PbO.

Becquerel a obtenu ce corps en cristaux très petits par voie électrolytique (*Compt. rend.*, t. XXXIV, p. 32). Vauquelin l'a obtenu par fusion d'un mélange de 4 parties de chlorure de plomb et de 1 partie d'oxyde. Il a obtenu une masse lamelleuse, gris-perle, qui, triturée avec de l'eau, a gonflé beaucoup.

4° PbCl,PbO.

Ce corps existe dans la nature sous le nom de *Matlokite*. Il se présente sous la forme de petites lamelles translucides et même transparentes, fort brillantes, d'un jaune verdâtre. C'est ce corps qu'on obtient par calcination à l'air, jusqu'à cessation de fumées, du chlorure de plomb. On peut encore le préparer en fondant ensemble du chlorure de plomb avec du carbonate de plomb dans le rapport des équivalents. Il y a dégagement d'acide carbonique et il reste une masse fondue de couleur jaune foncé. Par refroidissement, elle devient d'un jaune plus clair, puis cristalline et couleur gris-perle.

Quand on abandonne du chlorure de plomb en poudre fine pendant plusieurs jours en présence d'une solution concentrée d'acétate basique de plomb, de l'acide acétique devient libre, de l'oxyde de plomb se combine avec le chlorure et il reste une poudre blanche qui après lavage et dessiccation renferme environ 2,5 pour 100 d'eau. La chaleur enlève cette eau. La masse fondue fume abondamment et abandonne une matière qui devient blanche par le refroidissement.

Pattinson a obtenu, par le traitement du chlorure de plomb au moyen d'une quantité convenable d'eau de chaux, l'hydrate :

5° PbCl,PbO,HO.

André, en faisant bouillir avec de l'eau le chlorure double de plomb et d'ammonium :

$$PbCl,3AzH^4Cl,HO,$$

a obtenu le même composé. C'est un corps blanc et qui, employé en peinture, a la propriété de bien couvrir les objets.

6° PbCl,2PbO.

Ce corps existe dans la nature sous le nom de *Mendipite*. C'est un corps blanc jaunâtre, d'éclat adamantin, translucide. Chauffé, il décrépite et paraît plus jaune après refroidissement. Il est très fusible. Chauffé sur le charbon au chalumeau, il laisse un résidu de plomb pendant qu'il se dégage des vapeurs acides.

Ditte (*Compt. rend.*, t. XCIV, p. 1181) a obtenu ce corps en additionnant au chlorure de plomb en suspension dans l'eau de petites quantités de potasse. Cet oxychlorure se présente sous la forme de petites aiguilles transparentes, radiées. Un excès de potasse attaque ce corps, le jaunit et le transforme en oxyde. Quand on fait digérer de l'oxyde de plomb avec du chlorure de potassium, de l'oxychlorure se produit également.

7° PbCl,5PbO.

Ce corps a été obtenu par Dœbereiner par fusion du chlorure de plomb et de l'oxyde de plómb dans le rapport des équivalents indiqué.

JAUNE DE CASSEL.

Cette matière, employée en peinture, s'obtient par la fusion de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque avec environ 10 parties de massicot, de minium ou de céruse. On obtient un corps ayant à peu près la formule PbCl,7PbO. C'est un corps cristallin, d'un beau jaune, variant du reste comme intensité de couleur avec le mode de préparation.

BROMURE DE PLOMB, PbBr.

C'est Balard qui le premier a préparé et étudié ce corps. Il l'obtenait par double décomposition entre un sel de plomb soluble et le bromure de potassium. Il se précipite sous la forme de flocons blancs peu solubles dans l'eau à froid, plus solubles à chaud. Par refroidissement de la solution saturée à chaud, on obtient des paillettes cristallines chatoyantes qui, desséchées, ont une densité d'environ 6,62. Chauffé à l'abri de l'air, il fond sans décomposition et donne par refroidissement une matière cornée blanche. Quand on le chauffe au contact de l'air, il répand des fumées et il se transforme en oxybromure de plomb jaune.

L'eau acidulée par de l'acide acétique, de l'acide chlorhydrique, dissout le bromure de plomb assez abondamment. Des solutions de chlorhydrate ou de nitrate d'ammoniaque, surtout quand elles sont chaudes, dissolvent ce sel.

L'acide azotique l'attaque à froid avec dégagement de brome; l'acide sulfurique avec production de brome et d'acide bromhydrique. Le sel fondu résiste à ces agents et il faut le chauffer fortement avec l'acide sulfurique pour le décomposer.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Löwig).
Pb	56,4	59,2
Br	43,6	40,8

D'après cela, l'échantillon analysé ne serait pas pur. Il est en effet probable que le bromure préparé par le procédé indiqué est un mélange. Il vaudrait

mieux préparer ce sel par l'attaque de l'oxyde de plomb pur par l'acide bromhydrique ou, comme nous l'avons constaté, précipiter une solution étendue d'un sel de plomb (l'acétate neutre) par l'acide bromhydrique.

On ne peut employer le brome, qui donnerait un mélange de bromure et de peroxyde de plomb. Cependant, en traitant le plomb par le brome en présence d'alcool, Hjordahl a obtenu le bromure de plomb en beaux cristaux orthorhombiques.

La solubilité du bromure de plomb dans l'eau est assez faible. Un litre d'eau à 10 degrés dissout 6 grammes de bromure. L'addition d'acide bromhydrique à cette solution détermine un précipité soluble dans un excès d'acide et cela plus facilement à chaud qu'à froid. Il y a, comme pour le chlorure de plomb et l'acide chlorhydrique, un minimum de solubilité. En saturant d'acide bromhydrique une solution de bromure de plomb en présence d'un excès de bromure de plomb et laissant refroidir la liqueur, il se dépose le corps 5 PbBr,HBr,10 HO.

Une solution chaude de bromure de plomb dans une solution d'acide bromhydrique à 72 d'acide bromhydrique pour 100 d'eau abandonne par refroidissement le corps 2 PbBr,3 HO (Ditte).

OXYBROMURE DE PLOMB, PbO,PbBr.

Ce corps se produit quand on calcine à l'air humide le bromure de plomb ou la combinaison du bromure de plomb avec le carbonate de plomb. Il se produit par voie humide en abandonnant du bromure de plomb et de l'acétate basique de plomb : dans ce cas il y a formation d'acide acétique libre.

La matière préparée par voie sèche est d'un beau jaune ; obtenue par voie humide, elle est d'un blanc jaunâtre. Quand on la chauffe, elle présente la même série de teintes que lorsqu'on chauffe un corps coloré en jaune quelconque ; sa teinte se fonce, et elle arrive jusqu'à la nuance du brun. En se refroidissant, elle présente, en sens inverse, la même série de colorations.

On peut la fondre et elle donne, après refroidissement, une masse brillante, translucide, à peine colorée en jaune.

BROMURE DOUBLE DE PLOMB ET DE POTASSIUM, KBr,PbBr.

Quand on ajoute des solutions concentrées d'azotate de plomb et de bromure de potassium, ce dernier étant en excès, on obtient un liquide presque clair. Ce liquide filtré et évaporé donne des cristaux sous forme de petits octaèdres. Ces cristaux se dissolvent complètement dans l'eau employée en petite quantité. Un excès d'eau les décompose avec séparation de bromure de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Löwig).
K	12,90	12,90
Pb	34,21	36,38
Br	52,89	50,72

BROMURE DOUBLE DE PLOMB ET DE SODIUM.

Lœwig l'a obtenu de la même façon que le sel correspondant de potassium. Il se présente sous la forme de cristaux prismatiques. L'eau le décompose avec séparation de bromure de plomb.

BROMURE DOUBLE DE PLOMB ET D'AMMONIUM.

André (*Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 15) a obtenu, en ajoutant à une solution de bromhydrate d'ammoniaque dans son poids d'eau, du bromure de plomb jusqu'à refus, le composé :

$$7PbBr,6AzH^4Br,7HO,$$

en cristaux mamelonnés qui se ternissent très vite à l'air.

Les eaux mères séparées de ces cristaux ont donné après concentration le sel :

$$2PbBr,7AzH^4Br,3HO.$$

Par digestion de PbO dans AzH^4Br il s'est formé le corps :

$$PbBr,3AzH^4Br,HO.$$

L'eau décompose ces corps avec production d'oxybromure :

$$2PbBr,2PbO,3HO.$$

Les eaux mères séparées de ces corps et concentrées ont donné le sel :

$$PbBr,3AzH^4Br,HO.$$

Le corps $PbBr,3AzH^4Br,HO$, chauffé en tube scellé avec de l'eau, a donné tantôt le composé :

$$PbBr,PbO,3HO,$$

tantôt :

$$2PbBr,2PbO,3HO.$$

L'eau mère du sel précédent, chauffée à 200 degrés, a donné le corps :

$$PbBr,PbO,HO.$$

Ces deux derniers oxybromures sont cristallisés.

IODURE DE PLOMB.

On obtient ce corps en très beaux cristaux en attaquant le plomb par l'acide iodhydrique qui agit très énergiquement sur le plomb (H. Sainte-Claire Deville, *Compt. rend.*, t. XLII, p. 894). Becquerel l'a aussi obtenu très bien cristallisé en octaèdres en mettant dans un vase renfermant un liquide conducteur une lame de plomb rejoignant les extrémités de deux tubes bouchés par de l'argile et renfermant l'un une solution d'iodure de potassium et l'autre de chlorure de plomb. Il cristallise en belles tables hexagonales miroitantes ressemblant à des paillettes d'or quand on laisse refroidir lentement une solution saturée à chaud de ce corps dans l'eau.

On le prépare généralement par décomposition d'un sel soluble de plomb au moyen d'acide iodhydrique ou d'un iodure soluble dans l'eau. Un bon procédé aussi est de précipiter l'azotate de plomb par l'iodure de potassium. En solutions concentrées on obtient un précipité jaune; en solutions étendues, de petits cristaux miroitants.

On peut employer un sel de plomb soluble quelconque et soit de l'acide iodhydrique, soit de l'iodure de potassium, de calcium ou de fer. Mais il y a quelques particularités à observer.

Ainsi, si l'on ajoute à une solution d'iodure de potassium dans l'eau, peu à peu, de l'acétate de plomb, on obtient un précipité jaune, puis des paillettes dorées et la liqueur devient acide, lors même qu'il y a encore un excès d'iodure de potassium. Avec un excès d'acétate de plomb le précipité renferme de l'oxyiodure de plomb et il prend une couleur plus pâle. De plus, quand la liqueur devient trop acide, elle tient en dissolution des quantités notables d'iodure de plomb que l'on peut précipiter par l'addition d'ammoniaque, de potasse ou de soude. De plus l'acétate de potasse produit rend soluble l'iodure de plomb et cette solubilité est augmentée par suite de production d'iodure double de plomb et de potassium.

Quand on emploie de l'acétate de plomb fortement acidulé par de l'acide acétique, le produit, au lieu d'être jaune, est verdâtre ou bleu foncé et il renferme de l'iode en excès, qu'on ne peut enlever ni par l'eau, ni par l'alcool, ni par un alcali.

Le mélange d'iodure de fer et d'acétate de plomb donne un produit renfermant du fer; mais on peut enlever ce corps presque complètement avec de l'acide acétique étendu.

L'iodure de potassium ne précipite pas la liqueur obtenue en redissolvant dans l'ammoniaque le produit de l'action de l'acide tartrique sur l'acétate de plomb.

Le produit obtenu par les procédés précédents est ou cristallisé en assez beaux cristaux, ou en lamelles hexagonales jaune doré, ou en un précipité orange. C'est un corps lourd, de densité comprise entre 6,03 et 6,38. Il se dissout peu dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude. Les auteurs ne sont pas d'accord sur sa solubilité, sans doute parce que les produits qu'ils employaient

n'étaient pas tous du même degré de pureté. La solution aqueuse est incolore ; mais après un certain temps d'ébullition elle répand l'odeur de l'iode.

Il se dissout aussi légèrement dans l'alcool.

Les solutions concentrées d'iodure de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum le dissolvent. En étendant d'eau ces dissolutions, l'iodure de plomb se précipite.

Le chlorhydrate d'ammoniaque le dissout à froid, mais mieux à chaud. Par refroidissement de la dissolution il se précipite un corps jaune, combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'iodure de plomb, PbI,AzH^4Cl.

L'ammoniaque, l'azotate et le succinate d'ammoniaque le colorent lentement sans le dissoudre : le carbonate et le sulfate d'ammoniaque agissent plus énergiquement sur lui et le transforment en un produit blanc. L'hyposulfite de soude le dissout abondamment en donnant un liquide incolore. En le faisant bouillir avec de l'éther, on obtient de l'oxyiodure de plomb et l'éther se colore fortement par de l'iode. Quand on le fait bouillir avec des solutions aqueuses de carbonate de soude, de baryte, de chaux, de strontiane ou de magnésie, on obtient les iodures de ces corps et du carbonate de plomb.

Quand on le fait chauffer, il se fonce en couleur et devient à chaud rouge jaunâtre, puis rouge-brique (phénomène commun à beaucoup de corps colorés en jaune). On peut le fondre à haute température en un liquide translucide brun foncé qui, par refroidissement, se transforme en une masse jaune. Il est volatil à haute température. A la lumière il est inaltérable ou très peu altérable quand il est sec. A l'état humide et en présence de l'air, la lumière solaire le transforme lentement en carbonate et bioxyde de plomb. L'iode devient libre. Cette transformation est hâtée par les corps dégageant de la chaleur avec l'iode.

Fondu à l'air, il abandonne de l'iode et il se forme de l'oxyiodure de plomb. Le chlore l'attaque et met l'iode en liberté. L'acide chlorhydrique le décompose au-dessous de son point de fusion.

Le fer et mieux le zinc le décomposent en iodure correspondant et plomb métallique.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Brandes)	(Denot).
Pb	44,9	44,98	44,10
I......	55,1	55,02	54,85

L'iodure de plomb absorbe le gaz ammoniac (un équivalent d'iodure absorbe environ deux équivalents de gaz ammoniac), et il se produit une matière blanche perdant à l'air tout le gaz qu'il renferme. Ce produit reste blanc sous l'eau, mais il se forme de l'iodure d'ammonium soluble et il reste de l'oxyde de plomb mélangé d'un peu d'iodure.

L'iodure de plomb blanchit aussi dans une solution d'ammoniaque. Le produit formé peut se sécher à l'air, mais il se décompose sous l'influence de la chaleur en iodure de plomb et en gaz ammoniac qui se dégage.

Le plomb est attaqué lentement par l'acide iodhydrique à froid en présence de l'air. L'attaque à chaud a lieu énergiquement et il y a production d'iodure de plomb.

L'acide iodhydrique réagit sur l'iodure de plomb formé. La solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions d'acide iodhydrique est plus grande à chaud qu'à froid. La solubilité de l'iodure de plomb dans l'acide iodhydrique augmente d'abord avec la richesse de la solution en acide iodhydrique, puis diminue. Avec une solution concentrée d'acide iodhydrique il se produit, d'après Berthelot, le corps :

$$2\,PbI,HI,10\,HO.$$

PERIODURE DE PLOMB (?).

Faraday a constaté qu'en électrolysant de l'iodure de plomb on obtient au pôle positif de l'iode; mais au pôle négatif il semble se former un iodure supérieur au protoiodure et qui chauffé laisse dégager de l'iode.

Quand on ajoute de l'acétate de plomb à une solution d'iode dans l'iodure de potassium, il se produit au lieu d'iodure jaune un précipité brun qu'on a pris pour une combinaison du plomb avec plus d'un équivalent d'iode. Mais ce précipité pourrait plutôt être un mélange de peroxyde et d'iodure de plomb.

CHLOROIODURE DE PLOMB.

Domeyko (*Ann. Min.* [6], t. V, p. 453) a trouvé comme enduit jaune sur de la galène à Atacama un corps répondant sensiblement à la formule :

$$PbI,2\,PbCl,5\,PbO$$

	Trouvé.	Calculé.
Iodure de plomb...	21,1	21,62
Chlorure de plomb.	25,7	26,08
Oxyde de plomb ...	35,2	52,30

CHLOROIODURE DE PLOMB.

1° $2\,PbCl,PbI$.

Poggiale (*Journ. prakt. Ch.*, t. XXXV, p. 329) a obtenu ce corps sous forme d'aiguilles jaunes, en faisant refroidir une solution bouillante d'iodure de plomb dans du chlorhydrate d'ammoniaque. Ce corps se produit encore en mélangeant des solutions d'iodure de potassium et de chlorure de plomb.

2° $PbCl, PbI$.

Labouré (*Journ. de pharm.* [3], t. IV, p. 328) obtient ce corps en dissolvant l'iodure de plomb dans de l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, et laissant

refroidir la solution de couleur rouge jaunâtre ainsi obtenue. Il se produit des prismes jaunes, décomposables par l'eau, mais que l'on peut faire sécher sur des substances poreuses, en présence de potasse caustique.

D'après Dietzell, ces cristaux renfermeraient plus d'iode que ne l'indiquerait la formule.

Par l'action des chlorures métalliques sur l'iodure de plomb, on obtient un certain nombre de substances renfermant du chlorure et de l'iode, plus ou moins complexes, et qui paraissent différer de composition suivant les conditions dans lesquelles on les obtient. Tantôt le chlore, tantôt l'iode est en excès. L'eau semble les décomposer finalement en iodure de plomb.

CHLOROXYIODURE DE PLOMB NATUREL.

Cette substance assez rare se trouve à l'état naturel et est désignée sous le nom de *Schwartzenbergite*.

On obtient des combinaisons plus ou moins variables de composition, en précipitant un mélange de chlorure et d'iodure de potassium par un léger excès d'acétate de plomb. Ces précipités mis en suspension dans l'eau sont redissous dans le moins possible d'acide acétique et les liqueurs obtenues sont évaporées. Suivant les proportions employées et le mode d'opération, la proportion de chlore ou d'iode change, mais en tout cas on obtient des oxychloroiodures (Dietzell).

OXYIODURES DE PLOMB.

L'iodure de plomb forme avec l'oxyde de plomb différentes combinaisons dont les principales sont :

1° *Oxyiodure de plomb*, PbO,PbI.

Ce corps s'obtient quand on précipite l'iodure de potassium par de l'acétate de plomb en grand excès. Il faut laisser le mélange obtenu, en digestion avec l'eau, pendant quelque temps, et même le faire chauffer pour dissoudre l'iodure de plomb fourni en même temps. Le précipité obtenu en effet primitivement est coloré fortement en jaune. La couleur s'éclaircit et les eaux deviennent acides par suite de mise en liberté d'acide acétique.

Il se forme encore quand on met en digestion de l'iodure de plomb en présence d'acétate de plomb. Il se forme un corps peu soluble, dont le poids est environ les deux tiers de l'iodure employé.

Cet oxyiodure est presque insoluble dans l'eau, de couleur jaune très pâle. Il fond et, quand on le chauffe, il se produit un dégagement d'iode, tandis qu'il reste un verre de couleur ambrée, translucide, élastique, formé surtout d'oxyde de plomb et de très peu d'iodure. Ce corps attaque les creusets de terre.

Le chlore l'attaque avec production de chlorure de plomb. Les acides et même l'acide acétique lui enlèvent de l'oxyde de plomb et il reste de l'iodure

de plomb. L'iodure de potassium en solution aqueuse ne le transforme pas en iodure.

Gregory décrit une poudre de couleur jaune verdâtre qu'il considère comme de l'iodure, mais qui doit être cet oxyiodure.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
—	—	(Brandes).	(Denot).	(Grégory).
Pb......	60,53	60,13	60,45	62,1
I........	37,13	»	36,88	37,9
O........	2,34	»	»	»

2° PbI,PbO,HO.

Kuhn (*Ann. de pharm.* [2], t. L, p. 281) considère le produit obtenu en précipitant l'iodure de potassium en excès par de l'acétate de plomb bibasique, comme ayant cette formule.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Kuhn).
—	—	—
Pb..............	58,98	59,19
I...............	36,18	»
O..............	2,28	»
HO............	2,56	2,23

Ce corps perd son eau à 100 degrés.

Ditte a obtenu le corps 2(PbI,PbO),HO en traitant une solution étendue d'iodure de potassium par le bioxyde de plomb. Il y a dégagemeut d'iode. A l'air ce corps donne le sel :

$$PbI,PbO,PbO,CO^2,2HO,$$

qui se forme aussi au moyen du corps précédent et d'un peu de carbonate de potasse. Un excès de carbonate de potasse donne le corps :

$$2(PbI,PbO),KO,3\,CO^2,2\,HO.$$

3° PbI,2 PbO.

Denot considère le corps précédent comme ayant la composition indiquée. Kuhn considère qu'on obtient ce corps en faisant bouillir de l'oxyde de plomb précipité avec une solution d'iodure de plomb, jusqu'à ce que le liquide obtenu renferme du plomb libre.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Denot)
—	—	—
Pb..............	68,47	67,3
I...............	28,00	26,6
O...............	3,53	3,5

4° PbI,3 PbO,2 HO.

Kuhn considère ce corps comme obtenu en traitant l'iodure de plomb en solution aqueuse bouillante par l'ammoniaque.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Kuhn).
Pb.............	71,01	71,96
I.	21,79	»
O..............	4,12	»
HO.....	3,08	3,41

5° PbI,5 PbO.

Denot obtient ce corps en précipitant de l'acétate de plomb très basique (hexabasique?) par l'iodure de potassium. Langlois l'a obtenu en calcinant le periodate de plomb.

IODURE DE PLOMB ET CHLORURE D'AMMONIUM, $2\,PbI,3\,AzH^4Cl$.

Ce sel a été obtenu par Vœlckel en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution bouillante et concentrée d'un mélange d'iodure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme encore par la dissolution de l'iodure de plomb dans le chlorhydrate d'ammoniaque. L'eau le décompose.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Vœlckel).
AzH^4Cl..........	25,86	26,22
PbI.............	74,14	73,77

Poggiale signale la production du sel

$$2\,AzH^4Cl,PbI,HO$$

par l'évaporation des eaux mères obtenues dans la préparation du chloroiodure de plomb.

IODURES DOUBLES DE PLOMB ET DE POTASSIUM.

1° PbI,KI,2 HO.

Cet iodure a été obtenu par Ditte en faisant digérer l'iodure de plomb en présence de l'iodure de potassium. Ce sel se décompose sous l'action de l'eau. Chauffé, il se déshydrate, devient jaune d'or, puis se décompose avec volatilisation d'iodure de plomb.

2° 5 KI,2 PbI.

Boullay (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXIV, p. 366) a obtenu ce sel sous la forme de cristaux d'aspect soyeux et jaunâtres en versant de l'azotate de plomb dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium employée en excès.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Boullay).
KI	64,29	64
PbI	35,71	36

3° 2 KI,3 PbI.

Boullay a obtenu ce sel de différentes façons :

I. Les eaux mères ayant fourni le sel 5 KI,2 PbI abandonnent au bout de quelque temps ce sel à l'état de prismes jaunâtres.

II. Les eaux mères ayant fourni ces cristaux jaunâtres, traitées par de l'alcool, abandonnent un sel de même composition, sous la forme de cristaux blancs et d'aspect soyeux.

III. Quand on verse de l'azotate de plomb dans une solution étendue d'iodure de potassium, il commence à se produire un précipité jaune qui bientôt se transforme en un sel blanc. Le mélange précédent chauffé laisse de l'iodure de plomb, qui se transforme par refroidissement en iodure double, et il se forme une nouvelle quantité de cet iodure double.

Ce sel double est stable à l'air. Quand on le chauffe, il jaunit, abandonne un peu d'eau, fond en un liquide rougeâtre qui, par refroidissement, se prend en une matière jaune. L'eau le décompose et, suivant la proportion employée, laisse un résidu d'iodure de plomb ou dissout presque la totalité. L'alcool froid ne l'attaque pas ; l'alcool chaud le décompose aussi en laissant un résidu d'iodure de plomb. L'acide sulfurique l'attaque en laissant d'abord de l'iodure de plomb qui peut être transformé en sulfate de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Boullay). Méth. I.	II.	III.
PbI...	67,57	69,5	69	69,75
KI....	32,43	30,5	31	30,25

IODURE DOUBLE DE PLOMB ET DE SODIUM, 2 NaI,PbI.

Poggiale l'obtient à l'état de cristaux jaunes lamellaires en dissolvant l'iodure de plomb dans l'iodure de sodium en solution aqueuse et laissant cristalliser dans un endroit chaud.

Becquerel l'a obtenu par voie électrolytique à l'état d'aiguilles blanches d'aspect soyeux.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PLOMB.

SOUS-OXYDE, Pb^2O.

On regarde comme du sous-oxyde de plomb la couche grise qui se forme quand on laisse exposé à l'air du plomb fraîchement fondu et fraîchement coupé. Berzelius pense que la croûte grise qui se forme sur le plomb quand on le maintient chauffé à l'air à une température inférieure à son point de fusion est formée de sous-oxyde de plomb.

Dulong a le premier préparé ce corps en chauffant l'oxalate de plomb à basse température à l'abri du contact de l'air. Boussingault (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LIV, p. 264), Pelouze (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXIX, p. 108) ont repris l'étude de ce corps. Pour l'obtenir, il faut chauffer l'oxalate de plomb vers la température de 300 degrés, aussi longtemps qu'il se produit un dégagement gazeux. Les gaz qui se dégagent renferment trois volumes d'acide carbonique pour un volume d'oxyde de carbone d'après la relation :

$$2C^2O^4Pb = Pb^2O + CO + 3CO^2.$$

Quand, pour terminer l'opération, on chauffe un peu plus fort, la proportion d'acide carbonique augmente. On laisse refroidir le corps à l'abri de l'air et l'on obtient une poudre noire, tantôt d'argent mat, tantôt d'aspect velouté. Cette poudre ne renferme pas de plomb libre; en effet, triturée avec du mercure, elle ne cède à celui-ci aucune trace de métal, que l'on opère sur de la matière sèche ou humide. Mais, si l'on vient à la chauffer, même à l'abri de l'air, elle devient jaune verdâtre et est formée alors d'un mélange de plomb et de protoxyde de plomb, mélange auquel le mercure eulève du plomb. Une dissolution de sucre ou une dissolution étendue d'acide acétique enlèvent au contraire l'oxyde de plomb et laissent une matière spongieuse qui, par compression simple entre les doigts, prend l'aspect métallique. Cette poudre, chauffée à l'air, prend feu et se transforme en protoxyde jaune. De l'acide acétique concentré, les acides énergiques même étendus, de même que les dissolutions des bases alcalines dans l'eau, décomposent le sous-oxyde de plomb en oxyde de plomb avec lequel ils se combinent et laissent du plomb métallique très divisé. Une dissolution froide de nitrate neutre de plomb produit le même dédoublement; une dissolution chaude de ce sel produit la dissolution totale de la matière avec formation d'azotate de plomb basique. Enfin cet oxyde exposé à l'air en présence de l'eau se transforme rapidement en hydrate d'oxyde de plomb blanc, avec dégagement de chaleur. Un mélange, même intime, de plomb et d'oxyde de plomb ne jouit pas de cette propriété.

Tous ces faits démontrent bien l'existence de ce corps qu'en vain quelques auteurs allemands ont cherché sans succès à reproduire, sans doute parce qu'ils opéraient mal.

Bolley (*Dingl. Ann.*, t. CXVI, p. 358) a constaté la production d'une matière semblable avec le plomb spongieux qu'il avait obtenu par la réduction du sulfate de plomb par le zinc, et exposant à l'air cette matière légèrement essuyée avec un linge imbibé d'huile. Au bout de quelques minutes la matière était devenue brûlante. Après son refroidissement elle était friable, le mercure ne lui enlevait plus de plomb, et, après qu'on l'eut chauffée dans un tube de verre, elle s'était partagée en un mélange de plomb et d'oxyde de plomb.

Ce corps ne paraît pas jouir des propriétés d'un oxyde salifiable : en tout cas, si l'on arrive à produire avec lui des sels, ces sels jouiront de peu de stabilité

PROTOXYDE DE PLOMB, PbO.

Ce corps est désigné dans l'industrie sous le nom de *massicot* quand il a été préparé par voie sèche, sans fusion ; quand il a été fondu, on le désigne sous le nom de *litharge*.

Cet oxyde a été trouvé à l'état naturel dans un certain nombre de localités, par exemple à Badenweiler (grand-duché de Bade), au Mexique, dans l'État de Virginie, etc.

Préparation de l'oxyde de plomb pur. — Pour préparer l'oxyde de plomb pur, on se sert d'un sel de plomb pur décomposable par la chaleur. On se sert du nitrate, du carbonate ou de l'oxalate.

Pour préparer l'oxyde de plomb pur au moyen du nitrate, on chauffe ce corps dans un creuset de platine, en observant les précautions suivantes indiquées par Berzelius. Le nitrate de plomb chauffé dans du platine attaque toujours un peu le platine et il se forme un mélange d'oxyde de plomb et de platine. On ne saurait songer à chauffer le nitrate de plomb dans des vases en verre ou en terre, les matières dont sont formés ces vases s'attaquant facilement et cédant aussi de leur substance à l'oxyde de plomb. On prend donc de l'oxyde de plomb préparé par la calcination du nitrate dans le platine, et on le fait chauffer avec son poids de nitrate de plomb, de façon à obtenir un sel basique. Ce sel est dissous dans l'eau bouillante, et on le fait cristalliser par refroidissement. Les eaux mères sont précipitées par du nitrate de plomb de façon à avoir du sous-nitrate sous forme de flocons. Ce dernier sel est lavé, et l'on s'en sert pour enduire le creuset de platine employé. Pour cela, le sel cristallisé et bien lavé est pressé de façon à en faire un gâteau, qu'on brise en morceaux et qu'on introduit dans le creuset badigeonné et desséché. On recouvre le creuset d'un couvercle et on le chauffe jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit expulsé. Il faut avoir soin de ne pas chauffer assez pour faire fondre la matière. Après refroidissement, on a l'oxyde de plomb sous la forme d'un corps jaune-serin. On retire les morceaux du creuset en ayant soin d'en détacher les portions provenant de l'enduit et qui renferment du platine. On se sert du sel basique parce qu'il ne fond pas comme le sel neutre.

Pour préparer l'oxyde de plomb pur avec le carbonate ou avec l'oxalate, il faut observer les mêmes précautions qu'avec le nitrate. Il ne faut pas amener

la matière à fusion, et il ne faut pas que la matière touche le creuset de platine dans lequel on fait l'opération. L'oxalate de plomb demande à être calciné à l'air, vers 300 degrés; sans quoi on aurait du sous-oxyde de plomb; à une température supérieure, on aurait un mélange de plomb et d'oxyde de plomb.

PRÉPARATIONS INDUSTRIELLES.

Le *massicot* s'obtient en faisant chauffer du plomb à l'air à une température telle que l'oxyde formé n'entre pas en fusion. On enlève la couche solide qui se forme et l'on continue jusqu'à ce que le métal ait presque entièrement disparu. On a un mélange de plomb et d'oxyde de plomb que l'on broie et que l'on soumet à la lévigation pour séparer les deux matières.

La *litharge* s'obtient pendant la coupellation du plomb argentifère, opération pendant laquelle elle entre en fusion. Elle contient de la silice, et les oxydes des différents métaux autres que l'or et l'argent, contenus dans le plomb employé. Elle se présente sous forme de masses sensiblement cristallines qui sont tantôt jaunes, tantôt rouges, mais qui réduites en poudre sont toujours rouges. La différence de coloration tient à une différence de structure et non à une différence de composition, d'après les recherches de Leblanc (*Nouv. Journ. de pharmacie*, t. VIII, p. 181). La litharge rouge est obtenue par un refroidissement brusque de l'oxyde fondu, la litharge jaune par un refroidissement lent.

La litharge est employée en grande quantité pour la préparation des sels de plomb et pour la fabrication du cristal. Pour obtenir du cristal blanc, la litharge doit être exempte de cuivre, qui donne, même en petites quantités, un cristal d'aspect bleuâtre. On peut débarrasser la litharge cuprifère de son oxyde de cuivre en la faisant digérer avec une solution de carbonate d'ammoniaque ou de l'ammoniaque.

États différents de l'oxyde de plomb. — La litharge du commerce présente l'aspect cristallin; mais en réalité elle est formée d'écailles brillantes qui ne sont pas des amas de cristaux.

On peut l'obtenir cristallisée en la faisant fondre et la laissant refroidir lentement. Elle se présente alors sous forme d'octaèdres dérivés du prisme à base rhombe, d'après Mitscherlish (*Ann. de Pogg.*, t. XLIX, p. 403). On peut obtenir des cristaux de litharge d'après Marx (*Journ. prakt. Chem.*, t. III, p. 217), en fondant sur une lame de cuivre ou de platine, à la flamme oxydante du chalumeau, du carbonate de plomb, même en petites quantités. Les parties intérieures de la masse sont amorphes; mais on parvient à faire naître des cristaux rougeâtres à chaud, devenant jaunes et transparents pendant le refroidissement, puis, à froid, opaques et d'aspect mat.

Becquerel (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LI, p. 105) a obtenu la litharge cristallisée en faisant fondre au creuset d'argent 1 partie de litharge avec 4 à 6 parties de potasse à la température du rouge sombre, mais en main-

tenant le feu pendant peu de temps. En reprenant la matière par l'eau, il reste des cristaux d'oxyde de plomb sous la forme de cubes et de tables quadratiques, mais qui, d'après Hausmann (*Jahr. Ber.*, 1855, p. 397), ne seraient que des agrégats de cristaux rhombiques.

La fusion de l'oxyde de plomb avec la soude ne donne pas d'oxyde de plomb cristallisé.

On obtient encore l'oxyde de plomb cristallisé en dissolvant cet oxyde dans des dissolutions de soude ou de potasse. Ainsi Houton-Labillardière (*Journ. de pharm.*, t. III, p. 335) a obtenu de beaux cristaux blancs, transparents, sous la forme d'octaèdres à base rhombe en abandonnant à elle-même pendant l'hiver une solution saturée d'oxyde de plomb dans de la soude. D'après Mitscherlisch (*Journ. prakt. Chem.*, t. XIX, p. 451), les angles de ces cristaux sont les mêmes que ceux obtenus par fusion de la litharge. Mitscherlisch a remarqué aussi que si l'on sature une solution bouillante de potasse avec de l'oxyde de plomb, il se produit par refroidissement des houppes jaunes analogues à la litharge jaune; avec une dissolution renfermant moins d'oxyde de plomb, ou en refroidissant davantage la dissolution qui a déjà abandonné de l'oxyde de plomb jaune, il a obtenu des houppes rouges qui étaient entièrement solubles dans l'acide acétique étendu. Cette expérience montre qu'on peut obtenir, même par voie humide, avec de l'oxyde plomb pur, soit la modification jaune, soit la modification rouge. Calvert a obtenu ces cristaux rouges en saturant d'oxyde de plomb une dissolution de potasse marquant 45 degrés ; l'oxyde se déposé par refroidissement en cristaux roses à peu près cubiques ; ces cristaux, chauffés au rouge sombre, deviennent jaunes par le refroidissement, sans changer de forme cristalline.

Fremy (*Journ. de pharm.* [3], t. III, p. 30) a remarqué que si l'on fait bouillir de l'hydrate d'oxyde de plomb avec une quantité insuffisante de dissolution alcaline pour tout dissoudre, la partie de l'oxyde non dissoute se transforme entièrement en oxyde anhydre ayant l'aspect cristallin. L'évaporation de la solution produite fournit une autre quantité d'oxyde anhydre et cristallisé qui est cependant plus soluble, même dans les alcalis étendus, que l'oxyde qui s'est simplement transformé.

On obtient encore l'oxyde de plomb anhydre par la décomposition des sels de plomb par les alcalis en excès ; mais les résultats obtenus par les divers auteurs sont fort discordants.

Ainsi Tunnermann (*Karst. Arch.*, t. XIX, p. 339), en exposant à la lumière la dissolution obtenue avec de l'acétate de plomb mélangé à de l'ammoniaque en excès, a vu se produire, au bout de quelques jours, des cristaux d'oxyde de plomb anhydre très durs, de couleur vert-olive. Behrens (*Nouv. Journ. de pharm.*, t. IV, p. 18), en opérant d'une façon semblable, c'est-à-dire en dissolvant l'acétate de plomb dans de l'ammoniaque en excès et exposant la liqueur filtrée à la lumière, a constaté la formation assez rapide de cristaux transparents, d'abord incolores, puis jaunâtres, ensuite gris jaunâtre. Ces cristaux pulvérisés donnent une poudre blanche qui, après un broyage plus prolongé, devient d'une couleur rouge brun foncé. Payen (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LVI, p. 51; [4] t. VIII, p. 312) a étudié cette question et il a obtenu par refroidissement de la solution

ammoniacale de l'acétate de plomb, des cristaux incolores. Ces cristaux incolores ont été également obtenus en abandonnant à elle-même la solution de l'acétate de plomb dans l'ammoniaque.

Winckelblech en décomposant l'acétate de plomb par la potasse, Brendecker en décomposant ce même sel par l'eau de chaux, ont obtenu des cristaux d'oxyde de plomb bruns ou rouges, qui paraissent être les mêmes que ceux formés par la dissolution directe de l'oxyde de plomb dans la potasse.

L'oxyde de plomb anhydre paraît encore se former, d'après Yorke (*Philos. Magaz.*, t. V, p. 82), par l'action simple de l'eau aérée sur le plomb; d'après Becquerel, par l'action du cuivre sur des solutions de silicates alcalins riches en plomb.

On voit, d'après cela, que cette question est loin d'être élucidée.

L'oxyde de plomb amorphe se produit dans un certain nombre de circonstances qui semblent mal déterminées : on l'obtient par exemple dans la fusion de la litharge avec de la soude, la décomposition de l'hydrate d'oxyde de plomb par une dissolution de potasse convenablement choisie. Cet oxyde paraît plus facilement soluble dans les acides que l'oxyde cristallisé. Ces divers points qui sont intéressants demanderaient à être repris d'une façon méthodique pour savoir exactement s'il y a des états allotropiques de l'oxyde de plomb bien définis.

Propriétés. — La densité des différents échantillons d'oxyde de plomb varie avec leur origine, ce qui doit être étant données les différences observées dans leur préparation. Ainsi la densité des échantillons naturels provenant du Mexique varie de 7,83 à 7,98, celle des échantillons artificiels varie de 9,209 à 9,363. La litharge fondue a une densité égale à 9,50. L'oxyde de plomb fond au rouge et cristallise par refroidissement. Tous les échantillons obtenus par refroidissement de l'oxyde fondu sous la forme de masse vitreuse contiennent de la silice. Il suffit même de quantités très faibles de silice pour former un verre avec l'oxyde de plomb.

L'oxyde de plomb exposé à l'air se transforme lentement en minium; la vapeur d'eau paraît intervenir dans cette réaction comme déterminant. Il se dissout dans l'eau pure en faibles proportions, environ $\frac{1}{7000}$, et la liqueur obtenue présente une réaction alcaline. La dissolution aqueuse bleuit la teinture de tournesol rougie par un acide. Il ne se dissout pas dans une eau contenant des sels même en faibles proportions. Il se dissout dans les acides, même les plus faibles, pour former des sels et il joue le rôle d'un oxyde intermédiaire entre les bases faibles et les bases énergiques au point de vue des réactions thermiques.

Chauffé avec les matières terreuses, il se combine facilement avec elles en donnant des verres. Les creusets ordinaires en terre dans lesquels on fait chauffer de l'oxyde de plomb sont rapidement perforés. Les anciens chimistes ont fait beaucoup de recherches pour découvrir une matière propre à faire des creusets qui ne soient point attaqués par cet oxyde; le résultat de leurs travaux est que rien ne résiste parfaitement, mais que les creusets qui opposent le plus de résistance à son action dissolvante sont ceux que l'on obtient avec de l'argile

grossièrement pulvérisée, bien cuite et exempte de fer. On les fait fortement rougir avant de s'en servir.

Au rouge, la litharge jouit de la propriété de dissoudre l'oxygène comme l'argent fondu ; par refroidissement, elle donne lieu au phénomène du rochage.

L'oxyde de plomb peut être réduit par le charbon, l'oxyde de carbone ou l'hydrogène. Dans cette réduction on observe des différences notables, pour les différentes variétés d'oxyde. Ainsi l'hydrogène réduit l'oxyde de plomb cristallisé dans la potasse à une température voisine de 100 degrés, tandis que la réduction de la litharge ne se fait que de 300 à 311 degrés. Dans cette réduction il se forme, d'après Berzelius, d'abord du sous-oxyde, puis du plomb métallique. On arrive à opérer la réduction du plomb dans des creusets de terre simplement chauffés dans un bon feu. Ce phénomène est dû non à la décomposition de l'oxyde par la chaleur, mais au passage des gaz réducteurs de la flamme, principalement de l'hydrogène, à travers les creusets qui sont toujours poreux.

L'oxyde de plomb est réduit par tous les métaux qui en se combinant avec l'oxygène dégagent plus de chaleur que lui. Ainsi le sodium et le potassium le réduisent facilement, avec dégagement de chaleur et même production de lumière ; l'antimoine le réduit également. Fondu avec du cyanure de potassium, il se réduit et donne du cyanate de potassium.

Chauffé avec du soufre, il donne du sulfate de plomb pendant qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Le chlore et le brome l'attaquent en présence de l'eau, pour donner un mélange de chlorure de plomb ou de bromure de plomb et de bioxyde de plomb :

$$2PbO + Cl = PbO^2 + PbCl;$$
$$2PbO + Br = PbO^2 + PbBr.$$

Dans le chlore sec on obtient un dégagement d'oxygène et du chlorure de plomb.

Berthier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXIX, p. 244) a examiné l'action des sulfures métalliques sur l'oxyde de plomb et il a trouvé que les produits de cette réaction varient non seulement avec la nature des sulfures employés, mais encore avec les proportions relatives des corps réagissants. Tantôt, comme dans le cas du baryum, il y a production de sulfate de baryte et de plomb métallique ; tantôt il y a dégagement d'acide sulfureux et production d'un alliage des métaux, tantôt encore le plomb se sépare en partie pendant que l'autre portion de l'oxyde de plomb se combine avec l'oxyde métallique ; tantôt même, outre production du plomb métallique, une partie du plomb se sulfure et l'excédent d'oxyde de plomb se combine avec l'oxyde métallique formé.

Analyse de l'oxyde de plomb.

	Calculé	Trouvé.			
	—	Doebereiner.	Vauquelin.	Berthier.	Berzelius.
Pb......	92,82	93,02	93	93,3	92,828
O.......	7,18	6,98	7	6,7	7,172
	100,00	100,00	100	100,0	100,000

C'est l'analyse de Berzelius qui a servi à déterminer l'équivalent du plomb par la réduction de l'oxyde de plomb, ce qui a déjà été dit à propos de l'équivalent du plomb.

Ditte (*Compt. rend.*, t. XCIV, p. 1310) a constaté que l'oxyde de plomb anhydre qui se dépose de la dissolution de l'oxyde de plomb dans la potasse varie suivant le degré de concentration de la solution et avec la température. Une solution à 13 pour 100 de potasse donne des aiguilles ou des lamelles rhomboïdales allongées, de couleur variant entre le vert et le jaune et de densité égale à 9,170. Une solution à 23 pour 100 de potasse donne des cristaux jaune de soufre, de densité égale à 9,21. Une solution à 40 pour 100 et froide fournit des cristaux gris verdâtre, de densité 9,56. Il se forme des cristaux roses dérivés du cube, de densité égale à 9,37, avec une solution concentrée et bouillante de potasse. L'oxyde de plomb paraît donc dimorphe d'après ces recherches.

Geuther a trouvé qu'en décomposant par la soude étendue du sous-nitrate de plomb, $6\,PbO,HO,AzO^5$, on obtient l'oxyde jaune. En chauffant ce sous-nitrate à 170 degrés, il se déshydrate et donne le sel $6\,PbO,AzO^5$, qui, traité par la soude, donne l'oxyde rouge.

Geuther conclut de ce fait que le dimorphisme de l'oxyde de plomb est lié à un fait de polymérie et il considère l'oxyde jaune comme devant avoir pour formule Pb^3O^3 et l'oxyde rouge Pb^6O^6.

Isambert (*Compt. rend.*, t. CII, p. 857) a fait voir que la réaction de l'oxyde de plomb sur le chlorhydrate d'ammoniaque, avec production de chlorure de plomb n'absorbant pas l'ammoniaque, et d'ammoniaque et d'eau, est due à un phénomène de dissociation. La réaction est exothermique. La quantité d'ammoniaque produite croît avec la température, ainsi qu'il résulte du tableau ci-après.

(La première colonne indique les températures, la deuxième les tensions produites par le mélange de gaz ammoniac et de vapeur d'eau produits, la troisième la différence entre la tension observée et la tension maximum de la vapeur d'eau) :

I.	II.	III.
	mm.	mm.
17,5	296,0	281,0
22,0	346,0	326,3
24,2	377,0	355,0
27,0	420,0	393,5
29,7	469,0	438,0
32,1	514,5	479,0
36,3	599,0	554,0
39,5	675,0	621,5
42,0	733,0	672,0
45,9	839,0	764,0
48,9	926,0	839,0

La tension du mélange gazeux demeure constante pour une même température, croît quand la température croît, pour reprendre son ancienne valeur quand on revient à la température primitive.

HYDRATE D'OXYDE DE PLOMB.

1° PbO,HO.

Si l'on abandonne du plomb brillant au contact de l'eau aérée mais privée d'acide carbonique, il se transforme en flocons blancs, qui sont formés d'hydrate d'oxyde de plomb, dont la composition paraît être PbO,HO. Mais les recherches à ce sujet ne sont pas suffisamment nettes et précises pour qu'on puisse affirmer comme constante la composition du corps qui se produit ainsi. En général il est assez difficile de débarrasser complètement d'acide carbonique l'eau servant à ces expériences et d'obtenir des quantités de matières assez grandes pour pouvoir être sûr de la pureté du produit. La présence de métaux étrangers dans le plomb, ou le simple contact de métaux peu oxydables paraît accélérer cette réaction. D'après Schoenbein, il se forme en même temps de l'eau oxygénée.

2° PbO,3HO.

L'addition d'acétate de plomb à une dissolution ammoniacale détermine aussi la production d'hydrate de plomb, qui, d'après Payen (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXVI, p. 49; *ibid.* [4], t. VIII, p. 302), peut même être obtenu à l'état cristallisé. Avec les bases alcalines fixes, en solution étendue, on peut aussi obtenir cet hydrate ; mais il faut opérer à froid.

Les différentes matières ainsi obtenues sont peut-être seulement des sels basiques de plomb. Quoi qu'il en soit, on obtient par ce procédé une matière blanche, tantôt amorphe, tantôt cristalline, bleuissant la teinture de tournesol, ne changeant pas de poids même quand on la chauffe à 100 degrés, se déshydratant vers 135 à 145 degrés et abandonnant, d'après Payen, à cette température, de l'oxyde de plomb pur. Des solutions concentrées de potasse ou de soude le déshydratent, probablement seulement par suite de l'élévation de température à laquelle on soumet la matière. La composition de ce corps paraît être PbO,3HO. Il se dissout dans l'eau pure, dans les alcalis en excès et absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air. Il semble donner facilement avec les carbonates et les sulfates un précipité insoluble, ce qui explique la présence de ce corps dans les eaux peu chargées en acide carbonique, en carbonates ou en sulfates.

HYDRATE, 3PbO,HO.

Cet hydrate a été décrit par Ditte. Cet auteur a trouvé que la solubilité de l'hydrate d'oxyde de plomb ordinaire dans la potasse augmente avec le degré de concentration de la potasse jusqu'à la teneur environ de 200 grammes de potasse par litre, puis diminue avec ce degré de concentration pour augmenter de nouveau. L'hydrate ordinaire se transforme en l'hydrate 3PbO,HO.

Pour obtenir cet hydrate on sature une solution de potasse par l'hydrate ordinaire et l'on chauffe de façon à ne pas produire la déshydratation complète. Par refroidissement de la liqueur, il se dépose des cristaux blancs, transparents, ayant la forme d'un prisme hexagonal aplati. Leur densité est de 7,59.

COMBINAISONS D'OXYDE DE PLOMB AVEC LES BASES.

PLOMBITE DE POTASSE.

L'oxyde de plomb se dissout dans une solution aqueuse de potasse caustique ou de carbonate de potasse en donnant une liqueur jaune, qui ne cristallise pas. Le carbonate de plomb ou l'hydrocarbonate se dissolvent dans une dissolution chaude de potasse caustique en donnant une solution incolore qui laisse déposer à froid des cristaux blanc d'argent que la lumière rend grisâtres. L'eau mère donne par évaporation une masse brun rougeâtre, que l'eau redissout en laissant un résidu écarlate et brillant. Le phosphore, le zinc, précipitent du plomb métallique de la solution. L'étain précipite tout le plomb. Les oxydes de chrome, de zinc, le sous-oxyde d'étain, l'oxyde d'antimoine et l'acide arsénieux donnent avec cette solution des précipités.

PLOMBITE DE SOUDE.

La soude caustique dissout l'oxyde de plomb en donnant un liquide incristallisable.

PLOMBITE DE BARYTE.

L'eau de baryte, à l'ébullition, donne avec l'oxyde de plomb une dissolution jaune foncé, qui se décompose par l'évaporation.

PLOMBITE DE CHAUX.

L'eau de chaux dissout l'oxyde de plomb à l'aide de la chaleur. Il se produit un liquide jaunâtre, qui par évaporation donne naissance à des cristaux aciculaires, à saveur caustique, peu solubles dans l'eau et noircissant le fer, la laine, la corne, etc.

PLOMBITE DE PLOMB ET DE ZINC.

Streng a constaté que les solutions alcalines d'oxyde de plomb et d'oxyde de zinc donnent par leur mélange un précipité blanc qui paraît une combinaison des deux oxydes.

PLOMBITE D'ARGENT, $PbO,AgO,2HO$.

Ce corps s'obtient quand on ajoute du nitrate d'argent à la dissolution de l'azotate de plomb dans la potasse. Woehler avait assigné au corps ainsi formé la formule $2PbO,AgO$.

OXYDE ROUGE DE PLOMB ou MINIUM, $Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2$.

Le minium, nom que portait ce corps chez les Latins, paraît connu de toute antiquité; son usage en peinture et dans la fabrication du cristal paraît également remonter fort loin.

Les différentes matières livrées par le commerce sous le nom de minium ne présentent nullement la composition ci-dessus indiquée. Ce sont en général des mélanges de ce corps avec une quantité plus ou moins grande de protoxyde. Le minium paraît être une combinaison définie de protoxyde jouant le rôle de base avec le bioxyde jouant le rôle d'acide.

Préparation industrielle. — On obtient le minium en grand, en prenant l'oxyde de plomb, en général, le massicot, réduit en poudre fine par la trituration et la lévigation, le calcinant jusqu'au rouge naissant et laissant refroidir lentement la matière. Une seule opération ne suffit pas : on soumet le produit obtenu à un deuxième et à un troisième feu. La valeur d'un minium dépend en partie de la quantité réelle du composé Pb^3O^4 contenu dans le mélange.

La qualité d'un minium dépend aussi du plus ou moins grand degré de pureté du plomb employé à produire l'oxyde. En général on fractionne le massicot obtenu par la calcination du plomb. Les premières portions contiennent tous les oxydes, sauf l'oxyde de cuivre; les parties intermédiaires sont formées d'oxyde de plomb à peu près pur; les dernières portions renferment l'oxyde de cuivre et de l'argent. Ce sont donc les portions intermédiaires que l'on emploie de préférence. Cependant la présence de manganèse dans le plomb employé ne nuit pas à la qualité du minium; il se forme du permanganate de plomb.

Un minium très estimé aussi et désigné sous le nom de *mine orange* est obtenu par la calcination du carbonate de plomb.

On obtient encore du minium en chauffant de l'oxyde de plomb ou du carbonate de plomb avec de l'azotate de soude ou de l'azotate de potasse jusqu'à la température du rouge sombre. Les azotates alcalins passent à l'état d'azotites. On peut également transformer les sels de plomb en minium en les chauffant avec un mélange d'azotates et de carbonates alcalins. Les carbonates sont destinés à transformer les sels de plomb en carbonates qui subissent l'action oxydante des azotates. Ainsi le sulfate donne la réaction suivante :

$$6(PbO,SO^3) + 6NaO,CO^2 + NaO,AzO^5 = 2Pb^3O^4 + 6(NaO,SO^3) + NaO,AzO^3 + 6CO^2.$$

En prenant donc des proportions convenables de matière, on peut avoir un composé bien défini.

On peut séparer le minium de l'oxyde de plomb en excès par différents procédés. Une dissolution étendue de soude ou de potasse permet de dissoudre l'oxyde. Dumas a conseillé de se servir d'acétate neutre de soude, qui dissout l'oxyde en excès sans attaquer le minium. Berzelius et Dalton ont proposé de se servir d'acide acétique étendu; mais, d'après Dumas, l'acide acétique produit la décomposition partielle du minium, même à un état de dilution considérable.

En petit, on peut obtenir du minium pur par l'un des procédés suivants indiqués par Levol (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXXV, p. 108). On fait chauffer 4 parties d'oxyde de plomb obtenu par la calcination ménagée du carbonate de plomb avec 1 partie de chlorate de potasse et 8 parties de salpêtre, destiné à rendre la masse plus fluide. Cette opération se fait au creuset d'argent ou de platine. L'oxyde se change d'abord en acide plombique et il faudrait arrêter l'opération à ce moment si l'on voulait obtenir le bioxyde de plomb, et laver à l'eau le produit obtenu. En continuant à chauffer le mélange et en élevant sa température jusqu'au rouge sombre, il se dégage de l'oxygène, la masse s'épaissit et le plomb se trouve tout entier transformé en minium. Lorsque l'on remarque que sur les bords du creuset il se forme un cercle rouge de minium, on arrête l'opération aussitôt que ce minium semble se décomposer et le produit est lavé d'abord à l'eau, ensuite avec une dissolution de potasse pour enlever le protoxyde qui a pu se produire.

On peut encore obtenir du minium pur en chauffant du bioxyde de plomb avec du plombite de potasse ou avec de l'azotate de plomb en présence de potasse en excès et capable de dissoudre l'oxyde de plomb précipité. Il se produit une poudre brune mélangée de minium et de bioxyde de plomb. On détruit l'excès de bioxyde de plomb par de l'acide oxalique, qui n'attaque pas le minium. Dans ce dernier cas cependant, on risque de laisser avec le minium de l'oxalate de plomb. On obtient ainsi un minium rouge foncé, qui cependant devient très rouge en le triturant en présence de l'eau et qui a la même composition que le minium pur.

On obtient encore du minium en chauffant un mélange de protoxyde et de bioxyde de plomb.

Le minium semble encore se produire par l'oxydation lente du plomb. Ainsi des traces de plomb sur du papier, au bout d'un temps très long, sont grises d'abord; mais elles deviennent d'un beau rouge. Des copeaux de plomb qu'on laisse flotter sur l'eau à l'air, se convertissent en différents dérivés du plomb (hydrates, carbonates, hydrocarbonates, etc.), parmi lesquels on voit des pointes rouges de minium, principalement sur les parties du plomb qui subissent le mieux l'action de l'air.

Schœnbein (*Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 323), en exposant à des vapeurs ammoniacales, en présence de l'air, du plomb précipité par le zinc, a également obtenu du minium.

HYDRATE DE MINIUM.

En précipitant du plombite de potasse par du plombate de potasse, Fremy (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XII, p. 499) a obtenu un précipité jaune qui est du minium hydraté. Ce corps en effet se transforme, avec perte d'eau, en un minium anhydre d'un beau rouge quand on le dessèche. Cet hydrate ne paraît pas très stable.

PROPRIÉTÉS DU MINIUM.

Le minium constitue une poudre rouge écarlate, formée de grains d'apparence cristalline. Quand on le chauffe, il présente le même phénomène que tous les corps jaunes ou rouges; sa couleur se fonce, au fur et à mesure qu'on le chauffe davantage, et elle passe au violet et même au noir. Par refroidissement, il repasse en sens inverse par les mêmes teintes, s'il n'a pas subi de décomposition. Sa densité est variable avec les échantillons et est comprise entre 8,62 et 9,08. A une température élevée il se décompose en oxygène qui se dégage et en protoxyde de plomb fondu. Il cède aux corps réducteurs une portion ou la totalité de son oxygène. L'hydrogène le réduit complètement vers 310 degrés. L'acide sulfureux en dissolution aqueuse forme avec lui du sulfate de plomb, et d'autant plus facilement que la température est plus élevée. L'acide hypoazotique donne naissance à de l'azotate de plomb. Le protochlorure d'étain donne du chlorure de plomb et du bioxyde d'étain.

L'action des acides sur ce corps est très curieuse. L'acide acétique concentré et en excès le dissout totalement; mais cette dissolution n'est stable qu'à basse température. En la chauffant, on en précipite du bioxyde de plomb. L'addition d'eau à la liqueur produit également une précipitation de bioxyde. Les alcalis donnent de l'hydrate de sesquioxyde de plomb ou un mélange de protoxyde ou de bioxyde, soluble à nouveau dans l'acide acétique. Cette dissolution oxyde l'indigo bleu, qui est décoloré; elle oxyde le plomb, le cuivre, le mercure et même l'argent très divisé, comme aussi l'acide sulfureux, l'acide arsénieux. Elle précipite l'iode des iodures alcalins et oxyde même l'iode précipité (Schœnbein, *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 325).

L'acide sulfurique étendu et froid permet d'obtenir également avec le minium une solution présentant, d'après Schœnbein, des propriétés oxydantes très énergiques.

L'acide sulfurique à chaud donne du sulfate de plomb avec dégagement d'oxygène. L'acide azotique, l'acide sulfurique étendu, les acides faibles même, tels que la plupart des acides organiques, donnent des sels de protoxyde avec séparation de bioxyde. L'acide chlorhydrique en petites quantités donne du chlorure de plomb, de l'eau et du bioxyde de plomb; avec plus d'acide il y a dégagement de chlore, comme cela a lieu avec la plupart des bioxydes, et formation de chlorure de plomb. Le chlore sec donne de l'oxygène et du chlo-

rure de plomb. Le chlore et le brome humides n'attaquent pas facilement le bioxyde qui se sépare. L'acide oxalique ne l'attaque pas.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
		Berzelius.	Dumas.	Vauquelin.
Pb^3O^4		»	»	»
Pb.......	90,66	90	90,63	91
O........	9,34	10	9,37	9

Tous les miniums ne présentent pas cette composition. Différents échantillons contiennent moins d'oxygène, ce qui a conduit certains expérimentateurs à admettre l'existence de composés moins oxygénés, tels que Pb^4O^5, Pb^6O^7, etc. Mais il est probable que ce ne sont pas là des composés bien définis, mais des mélanges de minium et d'oxyde de plomb.

Usages du minium. — Le minium sert, à cause de sa belle couleur, à colorer les papiers de tenture, la cire à cacheter, etc. On en emploie de grandes quantités pour la préparation des couleurs ; en général, pour préserver les objets en fer ou en fonte de l'action oxydante de l'air, on commence par recouvrir ces objets d'une ou de plusieurs couches de minium qu'on recouvre ensuite de la couleur voulue suivant les usages. Cette peinture cependant paraît provoquer l'action corrosive de l'eau de mer sur les pièces en fer. Une très grande quantité sert à la fabrication du cristal. Pour cette dernière opération, on le préfère à la litharge parce qu'on l'a plus facilement exempt de cuivre et d'argent, qui colorent toujours le cristal. La litharge renferme aussi quelquefois du plomb, qui, en s'oxydant aux dépens de l'acide carbonique ou de l'acide sulfurique, donne des dégagements gazeux sous forme de bulles difficiles à faire disparaître de la masse vitreuse. En outre, l'excès d'oxygène contenu dans le minium sert à brûler les matières organiques amenées par les différentes matières servant à la préparation du cristal et, par conséquent, permet d'avoir une matière bien transparente.

Le minium est souvent falsifié par de la brique pilée ou de l'oxyde de fer (colcothar). Pour retrouver la brique, il suffit de faire chauffer le minium avec de l'acide azotique concentré. Le minium disparaît, la brique n'est pas attaquée. Le colcothar résiste souvent aussi à l'action de l'acide azotique. En tout cas, on peut retrouver le fer en séparant de la liqueur obtenue le plomb par l'acide sulfurique et précipitant le fer par l'ammoniaque dans la liqueur séparée du sulfate de plomb.

L'acide azotique en présence du sucre dissout rapidement le minium sans attaquer l'oxyde de fer.

SESQUIOXYDE DE PLOMB, Pb^2O^3.

C'est ce corps qui se précipite, d'après Jacquelain (*Journ. prakt. Chem.*, t. XLI, p. 151), quand on fait tomber la solution du minium dans l'acide

acétique dans une dissolution étendue d'ammoniaque. Il se présente alors sous la forme d'un précipité analogue à l'hydrate d'oxyde de fer. Ce précipité lavé à l'eau chaude, bien débarrassé de l'acide acétique, perd son eau, mais ne change pas de couleur à 100 degrés; à 150 degrés, il devient plus foncé, sans s'altérer.

Winckelblech (*Ann. der Chim. und Pharm.*, t. LI, p. 175) a obtenu un produit qui paraît différent, par l'action des hypochlorites sur les sels de plomb. Le précipité jaune obtenu s'altère rapidement et laisse un résidu de peroxyde. Les composés du plomb qui conviennent le mieux sont les plombites ou même les dissolutions obtenues par l'action des alcalis en excès sur les sels de plomb. Il se produit un précipité jaune que l'on peut laver sans décomposition, mais qu'il est difficile de déshydrater complètement. Même à 140 degrés dans un courant d'air sec, il ne perd pas facilement son eau. Il absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, dégage du chlore en présence de l'acide chlorhydrique après s'être dissous dans cet acide. L'acide oxalique et l'acide formique le réduisent, avec dégagement de chaleur, en protoxyde. Les acides azotique, sulfurique, fluosilicique, acétique, l'attaquent avec production de peroxyde et d'un sel de protoxyde, même sans élévation de température. Calciné, ce corps perd 3,47 pour 100 d'oxygène et se transforme en protoxyde de plomb.

ACIDE PLOMBIQUE, PbO^2.

Ce corps est aussi appelé *peroxyde de plomb*, *bioxyde de plomb*, *oxyde puce de plomb*. Il joue, d'après l'expérience de Fremy, le rôle d'un acide.

On le trouve dans la nature en prismes à six pans, pyramidés, et il porte le nom de *Platterite*.

Sa découverte est attribuée, d'après les uns à Scheele, d'après d'autres à Proust.

Préparation. — On prépare, en général, le bioxyde de plomb en attaquant le minium par l'acide azotique. Pour cela, on réduit le minium en poudre fine et on le mélange avec de l'acide azotique en excès et étendu de deux ou trois fois son poids d'eau; le minium devient aussitôt brunâtre. Quand on veut retirer tout le bioxyde de plomb du minium où il se trouve combiné au protoxyde de plomb, on abandonne le mélange à lui-même en l'agitant de temps en temps pour renouveler les surfaces. Il se forme de l'azotate de plomb et au bout d'un certain temps la décomposition est complète. En chauffant, on arrive plus vite à la fin de l'opération, mais on risque d'attaquer partiellement le bioxyde de plomb avec dégagement d'oxygène et production d'azotate de plomb. Quand l'acide azotique n'enlève plus rien au produit, on le lave et on le sèche à une température qui ne doit pas dépasser 100 degrés.

On prépare industriellement l'oxyde puce de plomb servant à la fabrication des allumettes en traitant le carbonate, le sulfure de plomb ou le minium par une dissolution claire d'hypochlorite de chaux. Ce procédé a été indiqué par divers expérimentateurs, comme on le verra plus loin.

L'acide acétique décompose également le minium avec formation d'acétate de plomb et production d'acide plombique.

L'acide plombique se produit d'une façon générale quand on soumet un composé du plomb à une action oxydante énergique.

Ainsi Becquerel (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. VIII, p. 405) l'a obtenu sous la forme de petits cristaux assemblés en houppes, au pôle positif de la pile, dans l'électrolyse des solutions aqueuses des sels de plomb. Woehler (*Ann. de pharm.*, t. CXLVI, p. 263) a vu se former le même corps dans l'électrolyse de l'eau acidulée en se servant de plomb comme électrode positif. Si le courant est trop énergique, on n'a que du protoxyde.

Le chlore, le brome, l'acide hypochloreux, en dissolutions aqueuses, transforment le protoxyde de plomb en acide plombique. Il en est de même pour le minium.

Le chlorure de plomb en présence du chlore donne de l'acide plombique sous l'influence de la lumière. L'acétate de plomb traité par l'acide hypochloreux donne un précipité de bioxyde de plomb. Les hypochlorites alcalins donnent avec les sels de plomb des précipités d'acide plombique, mais en général de couleur plus claire que celui obtenu par d'autres procédés.

Bœttger (*Journ. prakt. Chem.*, t. LXXIII, p. 492; t. LXXVI, p. 235) obtient de l'acide plombique pur et il considère son procédé comme devant être employé industriellement, en traitant l'acétate de plomb par le chlorure de chaux. Il emploie l'acétate de plomb en solution aqueuse ou à l'état de poudre très fine, le chlorure de chaux à l'état de dissolution. Il se forme du chlorure de calcium, de l'acétate de chaux et du peroxyde de plomb que l'on peut facilement laver.

Fehrmann (*Deuts. chem. Gesells.*, t. XV) traite vers 50 à 60 degrés le chlorure de plomb en solution concentrée par le chlorure de chaux.

Woehler a conseillé le mode de préparation suivant (*Ann. de pharm.*, t. XCI, p. 383) : on traite l'acétate de plomb par le carbonate de soude et dans la liqueur tenant en suspension le carbonate de plomb on fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que tout le plomb ait passé à l'état d'acide plombique. Il ne se forme pas de chlorure de plomb dans cette réaction. Rivot, Beudant et Daguin (*Ann. des mines* [5], t. IV, p. 222) ont montré que le sulfure de plomb, même la galène finement pulvérisée, le carbonate, l'oxyde de plomb, en présence de soude caustique, se transforment en acide plombique sous l'influence du chlore.

Sobrero et Selmi (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXI, p. 161), en faisant passer du chlore dans une solution de chlorure de sodium contenant du chlorure de plomb, ont obtenu une liqueur capable d'absorber sans se troubler une grande quantité de chlore. L'addition à cette liqueur d'alcalis ou de carbonates alcalins produit un abondant précipité de bioxyde de plomb.

La fusion ménagée de l'oxyde de plomb avec du chlorate de potasse donne aussi de l'oxyde puce de plomb. Chevreul (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXXX, p. 315) avait observé la production de bioxyde de plomb dans la combustion de la galène dans un creuset de platine, comme aussi dans la fusion du cristal avec de la potasse caustique dans un creuset de platine.

Becquerel (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LI, p. 104) a obtenu l'acide plombique cristallisé en lames hexagonales d'un beau brun, à reflets jaunâtres en fondant du minium avec de la potasse caustique. Dans la préparation du plombate de potasse par le procédé de Fremy, on arriverait à transformer en cristaux l'acide plombique amorphe en faisant chauffer fortement le mélange.

Overbeck (*Arch. de pharm.* [2], t. LXXXV, p. 5) a obtenu de l'acide plombique en faisant chauffer de l'hydrate de protoxyde de plomb avec du ferricyanure de potassium en présence d'alcalis.

Schœnbein (*Verh. der natur. Gesells. Bâle*, t. II, p. 20) a constaté la production de l'acide plombique par l'action de l'ozone sur de l'acétate de plomb basique. L'agitation de l'essence de térébenthine ozonisée avec de l'acétate de plomb, ou l'addition d'une petite quantité d'acétate de plomb à de l'eau oxygénée lui ont fourni le même corps.

Propriétés. — Le peroxyde de plomb est souvent appelé oxyde puce de plomb à cause de sa coloration brune. Le plus souvent il est amorphe, mais nous avons vu qu'on l'a obtenu aussi cristallisé. Sa densité varie entre 8,90 et 9,19. La chaleur le transforme d'abord en minium, puis en protoxyde de plomb fondu. La lumière l'altère aussi et il y a production de minium, avec dégagement d'oxygène.

C'est un oxydant énergique. L'hydrogène le réduit déjà vers la température de 155 degrés. Vauquelin (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXII, p. 221) avait déjà fait voir que le bioxyde de plomb trituré avec du soufre prend feu; il se produit du sulfure de plomb et probablement du sulfate de plomb; l'acide sulfurique met le feu à un mélange de soufre et de bioxyde de plomb. L'acide phosphoreux forme avec lui du phosphate de plomb. L'acide sulfureux gazeux se combine énergiquement à lui dès la température ordinaire : il y a incandescence et production de sulfate de plomb. Le même acide dissous dans l'eau se combine à l'acide plombique avec formation de sulfate de plomb : la réaction est lente à basse température, plus rapide quand on chauffe. L'acide hypoazotique forme avec lui de l'azotate de plomb. Les sels de sous-oxyde sont amenés par lui à l'état de sels d'oxydes. Le chlorure stanneux donne un mélange de chlorure de plomb et de bioxyde d'étain. L'acide oxalique solide est brûlé par son frottement avec ce corps; il se forme du carbonate de plomb, de l'acide carbonique et de l'eau. En général les matières organiques peu compliquées comme structure sont facilement brûlées par l'acide plombique. L'iodure de potassium abandonne de l'iode en présence de ce corps. Le zinc, le plomb, l'arsenic, bien divisés, sont oxydés quand on les agite avec l'acide plombique en présence de l'eau. L'eau oxygénée et l'acide plombique sont détruits tous les deux quand on les met en présence. Les acides cyanhydrique, chlorhydrique,

bromhydrique et iodhydrique sont transformés en cyanogène, chlore, brome et iode, quand on chauffe légèrement. A froid, l'acide chlorhydrique dissout ce corps.

Analyse de l'acide plombique.

	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
	—	—
Pb	86,61	86,51
O.........	13,39	13,49

HYDRATE D'ACIDE PLOMBIQUE, PbO^2,HO.

Wernicke (*Ann. de Pogg.*, t. CXLI, p. 109) a fait voir qu'on obtient ce corps en électrolysant des dissolutions de tartrate de plomb par un courant faible en présence d'un léger excès de soude. Il se produit encore quand on électrolyse une solution alcaline en mettant comme électrode positif de l'oxyde de plomb fondu.

PLOMBATES.

Jusqu'aux recherches de Fremy (*Compt. rend.*, t. XV, p. 1109), on avait considéré l'oxyde puce de plomb comme un oxyde indifférent, ne pouvant se combiner ni aux acides ni aux bases. Fremy a fait voir qu'il forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse, des sels parfaitement définis et cristallisables, et que cet oxyde peut se comporter comme un véritable acide métallique; d'où le nom d'acide plombique donné à ce corps par Fremy.

PLOMBATE DE POTASSE.

Le plombate de potasse a pour formule $KO,PbO^2,3HO$; il cristallise en beaux cubes incolores ; il est soluble sans décomposition, dans une liqueur alcaline bouillante; mais l'eau pure le décompose d'abord en sel acide qui est coloré en brun, et ensuite en acide plombique qui se précipite.

Pour le préparer, il faut employer certaines précautions absolument indispensables au succès de l'opération. Il faut d'abord se procurer de l'acide plombique entièrement débarrassé de protoxyde de plomb par un traitement plusieurs fois répété à l'acide azotique concentré et bouillant. Cet acide est introduit dans un creuset d'argent et on lui ajoute une dissolution concentrée de potasse à l'alcool. On chauffe le mélange et de temps en temps on prélève une petite portion de la matière que l'on fait dissoudre dans l'eau et que l'on décompose ensuite par l'acide azotique. Il arrive un moment où la liqueur essayée laisse déposer, après addition d'acide azotique, une quantité considérable d'acide plombique. L'opération est alors terminée. On retire du feu le creuset et on ajoute quelques grammes d'eau de façon à dissoudre le plombate de potasse qui s'est déposé en cristaux blancs au fond du creuset. On décante la liqueur

quand elle est encore très chaude. Le plombate de potasse se dépose en gros cristaux quand le refroidissement est lent et l'eau mère ne retient pas trace de sel; le plombate de potasse est insoluble dans une solution alcaline froide. Il est absolument indispensable, pour que cette préparation réussisse, d'avoir du bioxyde de plomb exempt de protoxyde et de produire la cristallisation du sel obtenu dans une liqueur suffisamment alcaline pour empêcher l'action décomposante de l'eau.

Quelquefois les liqueurs deviennent vertes dans cette opération, cela tient à la présence de manganèse dans le minium, sans doute à l'état de manganate de plomb difficilement décomposable par l'acide nitrique.

L'acide plombique se combine aussi avec la soude, mais le sel obtenu est à peine soluble dans l'eau.

Les autres plombates sont insolubles dans l'eau. En particulier le minium n'est autre chose qu'un plombate basique de plomb. Cependant on a décrit des matières auxquelles on a assigné la formule PbO^2,PbO, ce qui indiquerait qu'il est possible d'avoir un plombate de plomb neutre.

L'acide plombique se dissout aussi sans décomposition en présence de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique; les solutions ont un pouvoir oxydant considérable; elles se décomposent quand on les chauffe.

Seidel (*Journ. prakt. Chem.* [2], t. XX, p. 200; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 171) a vérifié que le plombate de potasse a pour formule $PbO^2,KO,3HO$. Il l'obtient en introduisant du bioxyde de plomb dans un creuset d'argent renfermant de la potasse fondue avec un peu d'eau. Cette addition a pour effet d'abaisser le point de fusion de la potasse et d'empêcher ainsi la décomposition partielle du bioxyde de plomb. La masse fondue est reprise par un peu d'eau chaude et la solution obtenue est évaporée sur l'acide sulfurique. Le plombate de potasse cristallise en cristaux incolores et transparents qui sont non des rhomboèdres, mais des octaèdres du système quadratique, ayant un angle de 104°32′ au sommet et dont les faces présentent un angle de 109°52′. Le rapport des axes est de 1 à 1,2216. Les cristaux étudiés par Seidel sont efflorescents et non déliquescents. Un excès d'eau décompose ce sel.

Le sel de soude a été obtenu sous la forme d'une poudre cristalline de composition variable.

Le plombate de potasse ne précipite pas les solutions alcalines d'étain, d'alumine, de zinc. Par l'ébullition, le bioxyde de plomb seul est précipité.

Le plombate de potasse mis à bouillir avec de la chaux, de la magnésie, de la baryte donne des plombates insolubles et la potasse reste en dissolution.

Le précipité que l'on obtient quand on mélange les solutions alcalines de PbO^2 et PbO est non le minium Pb^3O^4, mais l'hydrate $Pb^2O^3,3HO$, plombate d'oxyde de plomb. Avec des solutions concentrées, le composé ne se forme que lentement et a alors l'aspect d'un précipité grenu rouge. Ce corps est attaqué par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. L'acide oxalique donne un dégagement d'acide carbonique. La potasse bouillante lui enlève PbO et laisse PbO^2 qui ne se dissout que par une ébullition prolongée.

SULFURES DE PLOMB.

SOUS-SULFURES DE PLOMB.

Berthier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXII, p. 240) a obtenu, en calcinant dans un creuset brasqué du sulfate de plomb, un corps ayant une composition pouvant être représentée par la formule Pb^2S. Cette matière, à cassure cristalline, d'une couleur grisâtre, se décompose quand on la fait chauffer fortement. Bredberg (*Ann. de Pogg.*, t. XVII, p. 274) a obtenu un corps de même composition en faisant chauffer 100 parties de sulfure de plomb PbS avec 83 parties de plomb dans un creuset de terre en présence de borax fondu. En chauffant le même mélange dans un creuset brasqué et bien fermé, il a obtenu une substance de la couleur du plomb, molle, à laquelle il a trouvé une composition correspondant à la formule Pb^4S.

SULFURE DE PLOMB OU GALÈNE, PbS.

Ce sulfure existe abondamment dans la nature et il est le minerai le plus important du plomb. Il se trouve souvent à l'état de pureté. Le plus souvent il est associé à divers autres sulfures. Le plus important est le sulfure d'argent. Les galènes tiennent leur valeur souvent de l'argent qu'elles contiennent.

Outre au sulfure d'argent, les galènes sont associées au sulfure de fer, de cuivre, de zinc, de cadmium, d'antimoine. On trouve aussi dans certaines galènes du sélénium.

Le sulfure de plomb cristallise dans le système cubique. Il se présente sous la forme de cubes ou de cubo-octaèdres, de masses grenues ou compactes, d'un gris bleuâtre et d'un vif éclat, très facilement clivables dans trois directions rectangulaires. Il est ordinairement accompagné de pyrite, de blende, de quartz, de calcite, de fluorine, de barytine et de minerais dus à son altération sous l'influence des agents atmosphériques ou des émanations souterraines.

Ce minerai se trouve habituellement dans les terrains de transition : on le trouve aussi dans des cheminées et à l'état de nodules.

On peut reproduire ce corps par l'action directe du soufre sur le plomb. Des lames de plomb introduites dans les vapeurs de soufre s'y enflamment : la matière fondue qu'on obtient n'est pas pure ; c'est un mélange de plomb et de sulfure de plomb fondus. (Expérience semblable à celle de la combustion du fer dans l'oxygène.)

Un mélange de soufre et de plomb étant chauffé, la combinaison se produit avec dégagement de chaleur. Si l'on continue, le produit obtenu est encore, à moins qu'on ne répète l'opération un certain nombre de fois, un mélange de sulfure et de métal.

Quand on chauffe un mélange de soufre et de plomb divisé dans un tube

dont l'extrémité est chauffée jusqu'à commencement de combinaison, la combustion ne se continue qu'en l'aidant par une énergie auxiliaire. La chaleur de l'eau en ébullition suffit.

Mais ce sont là plutôt des expériences de cours que des moyens donnant ce corps à l'état de pureté.

Le sulfure de plomb s'obtient encore par l'action du soufre sur les oxydes de plomb (quel que soit l'oxyde). Mais on n'obtient du sulfure à peu près pur que par l'emploi d'un excès de soufre. Il faut que le sulfate de plomb qui tend à se produire dans cette réaction puisse être réduit avec dégagement d'acide sulfureux.

On obtient ce corps quand on traite les sels de plomb par l'hydrogène sulfuré ou par les sulfures alcalins.

Avec les sels de plomb on n'obtient du sulfure pur qu'à la condition d'opérer dans des liqueurs pas trop acides en employant un excès d'hydrogène sulfuré. Sinon, on obtient des combinaisons insolubles en général, mal définies et dont la nature dépend et de la nature des sels employés et de la quantité d'hydrogène sulfuré employé.

Pour avoir un sulfure pur, il est bon de produire une première précipitation (le sel employé étant exempt de métaux étrangers), de séparer le précipité formé de la liqueur, de le mettre en suspension dans l'eau pure et de le soumettre à une nouvelle action de l'hydrogène sulfuré. Un dernier traitement du précipité par une dissolution saturée par l'hydrogène sulfuré, en matras scellé, à 100 degrés, permet en général d'avoir un sulfure pur.

L'emploi des sulfures alcalins donne en général naissance à un précipité qu'il est bien difficile de séparer des sulfures employés à la préparation.

Les traitements précédents donnent en général du sulfure de plomb amorphe.

Cependant on peut obtenir ce corps à l'état cristallin par voie humide et à basse température.

Ainsi une dissolution de nitrate de plomb additionnée d'une dissolution faible d'acide azotique, donne par le traitement à l'hydrogène sulfuré des cristaux microscopiques de sulfure de plomb. Les cristaux sont plus volumineux quand on chauffe la dissolution.

Becquerel (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LIII, p. 106) a obtenu des cristaux de galène en enfermant dans des tubes scellés des lames de plomb en présence de cinabre et de chlorure de magnésium dissous dans l'eau. L'excédent de plomb était amalgamé.

Gages (*Dana's Syst.*), en mettant du sulfate de plomb, enfermé dans un sac, dans de l'eau saturée d'acide carbonique, a vu se produire du sulfure de plomb, ce qui n'est pas étonnant, étant donnée la connaissance actuelle des phénomènes de fermentation. Il y a certainement une action microbienne.

A haute température on obtient facilement du sulfure de plomb à l'état cristallin.

Le sulfure de plomb fondu dans un creuset présente une texture nettement cristalline.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de plomb à haute température

donne de la galène cristallisée. (La plupart des sels de plomb doivent donner lieu à cette action.)

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure de plomb amorphe en tubes scellés donne du sulfure cristallisé. L'eau pure produirait peut-être cette transformation.

En chauffant le sulfure de plomb amorphe même à 100 degrés dans un courant de gaz inerte (hydrogène, oxyde de carbone, acide carbonique, etc.), on le transforme en matière cristalline. A plus haute température l'action change.

La vapeur de sulfure de carbone sur l'oxyde de plomb à température élevée donne naissance à un produit cristallisé.

En général, l'action de l'hydrogène sulfuré à haute température sur les sels de plomb (même les silicates de plomb, comme l'a remarqué Sidot) produit du sulfure de plomb cristallisé.

Un certain nombre de sulfures chauffés avec du plomb ou avec ses dérivés et diverses matières réductrices, telles que l'amidon, donnent naissance à du sulfure de plomb.

En résumé, il se forme facilement et à basse et à haute température, à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

Le sulfure de plomb précipité se présente sous la forme d'une matière noirâtre tirant légèrement sur le brun. Fondu, il a une densité égale à 7,5.

A l'état cristallin sa densité varie entre 7,25 et 7,7. Sa dureté correspond à 2,5. La galène, quelle que soit son origine, s'écrase facilement. En lamelles minces elle est translucide et présente une teinte variant du jaune brunâtre au brun noirâtre, suivant l'épaisseur. Elle est fusible au rouge vif, volatilisable à température élevée, sans décomposition dans une atmosphère inerte. Sa vapeur se condense en cristaux, dont la grosseur varie avec la quantité de matière sublimée, la durée de la sublimation et la lenteur du refroidissement des vapeurs.

Le sulfure de plomb précipité s'oxyde lentement à l'air, mais la réaction paraît limitée. Il y a production de sulfate de plomb.

Calcinée à l'air, la galène donne de l'acide sulfureux, de l'oxyde et du sulfate de plomb. Ces corps réagissent sur le sulfure de plomb qui reste, donnent naissance à un nouveau dégagement d'acide sulfureux et à la production de plomb. Finalement on peut obtenir un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb et même seulement de l'oxyde de plomb suivant la façon dont l'opération est conduite.

La marche de l'opération est conduite dans l'industrie de façon à obtenir le plomb métallique.

L'hydrogène réduit le sulfure de plomb à une température très élevée. Il y a production d'hydrogène sulfuré et de plomb métallique. A température plus basse, une portion de sulfure se volatilise sans décomposition et cristallise.

Le chlore ne l'attaque pas à froid. A chaud, il y a production de chlorure de plomb et de chlorure de soufre. Il doit y avoir production aussi de chlorosulfure.

Le chlorure de phosphore réagit sur lui en donnant du chlorosulfure, puis du chlorure de plomb.

Le charbon le réduit partiellement au rouge : il y a production de sulfure de carbone et de composés moins sulfurés du plomb, Pb^2S et Pb^4S(?).

Certains métaux (fer, cuivre, étain, zinc) le réduisent à l'état de plomb métallique à la température de fusion.

Le sulfure précipité réagit même à froid sur les sels de cuivre et d'argent. Il se produit une double décomposition entre ces sels et le sulfure de plomb.

Ce sulfure présente des propriétés décolorantes analogues à celles du noir animal.

L'acide chlorhydrique gazeux ou concentré donne du chlorure de plomb et de l'hydrogène sulfuré; l'acide étendu ne l'attaque pas.

L'acide azotique étendu l'attaque avec production de soufre, d'azotate de plomb et d'une quantité de sulfate de plomb dépendant du degré de concentration des liqueurs.

L'acide azotique fumant ne donne guère que du sulfate (le soufre qui tendrait à se former est rapidement oxydé), avec dégagement de composés oxygénés de l'azote.

La vapeur d'eau réagit sur ce corps à haute température. Il se produit des réactions assez complexes d'après Regnault. Il commence d'abord par se former de l'hydrogène sulfuré et de l'oxyde de plomb. Mais cet oxyde, réagissant sur l'excès de sulfure de plomb, donne naissance à du plomb métallique et à de l'acide sulfureux. Ce gaz réagit à son tour sur l'hydrogène sulfuré. On comprend donc que, suivant le temps de chauffe, la manière de mener l'opération, on ait pu observer des phénomènes intermédiaires et que divers expérimentateurs n'aient pas obtenu les mêmes résultats.

Le sulfure de plomb précipité et même le sulfure naturel ou obtenu cristallisé à haute température sont attaqués en présence des alcalis en solution aqueuse et chaude, par un courant de chlore. Il se forme de l'acide plombique et des sulfates alcalins.

L'oxyde de carbone semble l'attaquer faiblement avec production de sulfure de carbone. Le sulfure non attaqué se volatilise et donne un produit cristallisé.

L'action du carbonate de soude, à la température de fusion, varie avec les quantités de matière réagissantes et l'accès de l'air dans le creuset où l'on opère la réaction.

Si l'on fait réagir dans un creuset ouvert ou avec addition d'une quantité convenable d'azotate alcalin, 4 parties de carbonate de soude et 1 partie de galène, tout le plomb est précipité. La matte qui le recouvre est formée d'un mélange de sulfure, de sulfates et de carbonates alcalins dont la composition varie avec le degré d'oxydation. Un excès d'azotate donne du sulfate de plomb.

Avec des quantités moindres de carbonate de soude on n'obtient pas la totalité du plomb, même dans un creuset ouvert.

Avec 1 partie de carbonate de soude et 2 parties de sulfure dans un creuset fermé, on obtient 53 pour 100 de plomb et une scorie très fusible formée de sulfate et de sulfure de plomb avec du sulfure de sodium.

Certains oxydes, tels que l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de cuivre, sont réduits et donnent avec le sulfure de plomb de l'acide sulfureux et

du plomb métallique. Du reste, on comprend qu'un excès de l'un ou de l'autre corps produise une action incomplète ou même l'oxydation du plomb.

Ceci arrive avec l'oxyde de plomb lui-même. Cette propriété est utilisée dans la métallurgie du plomb.

Le sulfate de plomb réagit également sur le sulfure de plomb avec production d'acide sulfureux.

Emerson-Reynolds (*Journ. of the chim. Soc.*, t. XLV, p. 167; *Bull. Soc. chim.*, nouv. sér., t. XLIV, p. 51), en chauffant une solution alcaline d'hydrate de plomb avec la sulfocarbamide, a obtenu du sulfure de plomb se déposant sur les parois du vase sous la forme d'aspect miroitant. Pour produire un dépôt bien homogène, on dissout 90 grammes de soude dans 800 centimètres cubes d'eau, on y ajoute 75 grammes de tartrate de plomb, et, quand la dissolution est complète, on étend à 1 litre. La sulfocarbamide est dissoute dans de l'eau dans les proportions de 17 grammes par litre. Le mélange de volumes égaux des deux dissolutions se trouble vers 38-40 degrés; vers 50 degrés il se produit le miroir métallique. Le dépôt, en couche mine, est blanc argentin par réflexion, brunâtre par transmission; plus épaisse, elle est opaque et offre l'aspect d'une lame de galène. On peut produire ce dépôt sur les matières non attaquables par les alcalis, verre, porcelaine, ébonite, etc. Le dépôt sur le fer ou sur l'acier est peu adhérent.

Quand on pousse l'opération jusqu'au bout, outre le dépôt miroitant, on obtient un précipité de galène et tout le plomb passe à l'état de sulfure. Les cristaux produits ont les faces de l'octaèdre ou du tétraèdre, mais pas celles du cube.

SULFURE DOUBLE DE PLOMB ET D'ANTIMOINE.

On a trouvé dans la nature un certain nombre de ces sulfures. Voici les principaux :

Ménéghinite, $4\,PbS,SbS^3$.

Boulangérite, $3\,PbS,SbS^3$.

Analyse.

S	18,16
Sb	23,09
Pb	59,75

Plagionite, $5\,PbS,4\,SbS^3$.

Analyse.

S	21,29
Sb	38,19
Pb	40,52

Jamésonite, $3PbS,2SbS^3$.

Analyse.	H. Rose.
S	22,15
Sb	34,40
Pb	40,75
Fe	2,30
Cu	0,13

Zinkénite, PbS,SbS^3.

Analyse.	
S	22,11
Sb	42,14
Pb	35,75

SULFURE TRIPLE DE PLOMB, D'ANTIMOINE ET DE BISMUTH.

Minerai naturel appelé *Kobellite*.

Analyse.	Sätterberg.
S	17,86
Sb	9,25
Pb	40,12
Bi	27,05
Fe	2,96
Cu	0,80

SULFURE TRIPLE DE PLOMB, D'ANTIMOINE ET DE CUIVRE, $4PbS,2CuS,2SbS^3$.

Ce corps se trouve dans la nature et a reçu le nom de *Bournonite*.

Analyse.	Rammelsberg.
S	20,15
Sb	24,54
Pb	41,83
Cu	13,48

SULFURE TRIPLE D'ANTIMOINE, DE PLOMB ET D'ARGENT.

On trouve à Freiberg en Saxe ce minéral qui a reçu le nom de *Polytélite*. On désigne sous le nom de *Freislebénite* un autre sulfure analogue.

Woehler en a analysé un venant de Saxe; Pisani, un autre venant de Hiendelencina.

Analyse.	Woehler.	Pisani.
S	18,71	17,73
Sb	27,05	27,33
Pb	30,08	30,02
Ag	23,76	20,55
Fe	»	1,38

SULFOARSÉNIURES DE PLOMB.

SULFOARSÉNIURE DE PLOMB BIBASIQUE, $2\,PbS,AsS^3$.

Ce corps se trouve dans la nature à l'état cristallisé et est désigné sous le nom de *Dufrénoisite*, et se présente sous la forme de cristaux dérivés d'un prisme orthorhombique dont l'angle serait de 93° 39′. Voici l'analyse d'un échantillon faite par Damour (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XIV, p. 379):

	Calculé.		Trouvé (Damour).
Pb	57,18		56,06
As	20,72		20,78
S	22,10		22,40
		Ag	0,46
		Fe	0,38
		Cu	0,27

On voit donc que le minéral analysé ne renferme environ que 1 pour 100 d'impuretés.

On l'obtient artificiellement par l'action d'un sulfosel d'arsenic dissous, sur un sel de plomb, sous la forme d'un précipité brun rougeâtre qui, étant rassemblé, devient noir. A l'état sec il se réduit, par la trituration, en une poudre brune qui se tasse sous le pilon et devient d'un gris d'acier brillant. Il fond sans perdre de sulfure d'arsenic. La masse fondue est grise, métallique, offre un aspect et une cassure cristalline brillante et donne une poudre grise d'apparence métallique. Cette matière paraît volatile. En effet, quand on fait chauffer dans un creuset brasqué un mélange de 10 parties de sulfure de plomb et de 5 parties d'orpiment, il ne reste dans le creuset qu'une petite quantité de plomb métallique (environ 1 partie).

SULFURE DE PLOMB, D'ANTIMOINE ET D'ARSENIC (*Géocronite, Schulzite, Kilbrickénite, Sulfure de plomb d'Alsace*).

$5 PbS (SbS^3, AsS^3)$.

Ce sulfure naturel a été rencontré à Sala en Suède et en Espagne. Ordinairement il se trouve en masses compactes, rarement en cristaux. Il est opaque, gris de plomb et d'aspect métallique. Sa dureté varie de 2,5 à 3 ; sa densité entre 5,8 et 6,5. Il est fusible.

Analyse d'un échantillon de Sala par Svanberg.

S	16,26
Sb	9,58
As	4,69
Pb	66,45
Cu	1,51
Fe	0,42
Zn	0,11

SULFURE DOUBLE DE PLOMB ET DE SODIUM.

Berthier, en calcinant, au creuset brasqué, un mélange de sulfate de plomb et de sulfate de soude, a obtenu du plomb métallique et un composé sulfuré renfermant de 20 à 25 pour 100 de sulfure de sodium. Ce sulfure est brillant, gris bleuâtre, dur. L'eau lui enlève du sulfure de sodium et laisse un résidu de sulfure de plomb avec excès de soufre.

SULFURE DOUBLE DE PLOMB ET DE BARYUM.

La fusion du sulfure de plomb et du sulfure de baryum a lieu soit dans le rapport de poids égaux ou de poids moléculaires égaux. Mais la majeure partie du sulfure de plomb est volatilisée et il reste une matière d'où l'eau enlève le sulfure de baryum qui y est renfermé.

POLYSULFURES DE PLOMB, PbS^5(?) (Berzelius).

Les polysulfures de plomb obtenus par double décomposition ne semblent pas présenter de stabilité. Ainsi, en additionnant à des sels de plomb une dissolution de pentasulfure de potassium, Berzelius a vu se produire un précipité rouge brunâtre qui s'est rapidement transformé en un mélange de soufre et de sulfure de plomb ordinaire.

CHLOROSULFURE DE PLOMB.

Quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans des dissolutions de sels de plomb renfermant de l'acide chlorhydrique, il se produit souvent un précipité rougeâtre que l'on est tenté de prendre pour du sulfure d'antimoine. Cependant à la longue et surtout après dilution de la liqueur ce précipité ne tarde pas à devenir noir et à prendre tous les caractères du sulfure de plomb.

Reinsch (*Journ. prakt. Chem.*, t. XIII, p. 130), en faisant passer de l'hydrogène sulfuré à travers une dissolution d'acétate de plomb à 1/2 pour 100 renfermant en outre 10 parties d'acide chlorhydrique, a obtenu un beau précipité cramoisi de chlorosulfure de plomb.

En employant un mélange d'acétate de plomb (112 d'eau et 1 d'acétate) et d'eau régale préparée depuis quelque temps, par conséquent chargée de vapeurs nitreuses (14 parties), l'hydrogène sulfuré lui donna au bout de quelque temps un précipité jaune rougeâtre qui se transforma en grains rouge cinabre. En recueillant ce précipité grenu et le faisant bouillir avec de l'eau, on le décompose en lui enlevant du chlorure de plomb ; il reste une matière floconneuse brun rougeâtre que l'eau n'attaque plus. Mais ce précipité chauffé dans un tube de verre abandonne du soufre, de l'hydrogène sulfuré et il reste une matière fondue de couleur brune. D'après cela, les vapeurs nitreuses auraient donné avec l'hydrogène sulfuré du soufre et le précipité rouge serait une combinaison de chlorure de plomb et de polysulfures.

Un excès d'hydrogène sulfuré additionné à la liqueur précédente transforme le précipité rouge précédent en un produit rouge plus foncé qui finit par brunir, puis devient noir.

Hunefeld (*Journ. prakt. Chem.*, t. VII, p. 27) considère le précipité rouge formé par l'hydrogène sulfuré avec les sels de plomb en présence de l'acide chlorhydrique comme ayant sensiblement la formule :

$$3PbS,2PbCl.$$

Ce corps est transformé en sulfure de plomb soit par l'hydrogène sulfuré en excès, soit par l'eau bouillante, qui dissout du chlorure de plomb, soit par les alcalis, qui enlèvent le chlore au précipité.

SULFOCARBONATE DE PLOMB.

Les sulfocarbonates de chaux ou d'ammoniaque réagissent sur les sels de plomb et donnent un précipité de couleur variable suivant les conditions de l'expérience. Le corps obtenu ne paraît pas avoir une stabilité très grande. Il se décompose sous les influences les plus diverses et principalement sous l'action de la chaleur en sulfure de plomb et en sulfure de carbone.

SÉLÉNIURES DE PLOMB.

On trouve dans la nature le sélénium combiné soit seul avec le plomb, soit associé avec le plomb et d'autres métaux.

H. Rose (*Ann. de chim. et de phys.* [2], t. XXIX, p. 11) a trouvé le séléniure de plomb pur parmi les séléniures du Harz oriental. Ce composé a le même aspect que la galène. Il se trouve cependant plus souvent associé avec le séléniure d'argent, de mercure ou de cuivre.

Le séléniure de plomb naturel est désigné sous le nom de *Clausthalite* ou *Selenllei*. Il se présente sous la forme de cubes opaques, gris de plomb, ayant l'aspect métallique. Sa densité varie entre 8,2 et 8,8.

Sur le charbon il répand des fumées, donne une forte odeur de raifort et colore la flamme en bleu. Il se produit en même temps un enduit gris, rouge et puis jaune.

On le trouve en masses compactes à Tilkerode et à Clausthal dans le Harz.

On trouve aussi dans le Harz un séléniure de plomb et de cuivre désigné sous le nom de *Zorgite;* un séléniure de plomb et de cuivre appelé *Lehrbachite* et un séléniure de plomb et d'argent appelé *Cachentaïte*.

SÉLÉNIURE DE PLOMB, PbSe.

Le sélénium et le plomb se combinent à une température supérieure au point de fusion du plomb. A l'état liquide, les deux corps se mélangent en toutes proportions ; vers le rouge sombre le mélange décrépite brusquement, le séléniure et le plomb s'unissent alors dans le rapport de leurs équivalents et le séléniure se solidifie instantanément. Porté au rouge vif dans un courant d'hydrogène, le séléniure de plomb amorphe se volatilise et se dépose à l'état cristallisé sur les parties froides du tube où se produit la réaction.

Le séléniure ainsi obtenu est gris de plomb, légèrement bleuâtre ; il possède un vif éclat métallique.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Margottet).
Pb	72,12	71,65
Se	27,88	27,52

La forme dominante est celle du cube. Les cristaux sont clivables suivant trois directions rectangulaires. Par suite de l'extension des faces d'une zone, les cristaux se présentent souvent sous la forme de longs prismes rectangulaires.

TELLURURE DE PLOMB.

Ce corps se trouve dans la nature à l'état de masses dures, clivables suivant les faces du cube, de densité égale à 8,159, de dureté comprise entre 3 et 3,5,

friables en poudre fine et de couleur gris jaunâtre. L'acide azotique l'attaque à froid; à chaud, cet acide l'attaque rapidement. Chauffé au chalumeau, il brûle extérieurement avec une flamme bleuâtre, tandis que la partie centrale se met en boule incandescente dont la grosseur diminue. Chauffé au tube ouvert, il fond : le tellure s'oxyde et l'acide tellureux se sublime dans les parties froides.

Analyse d'échantillons naturels.

	Échantillon de l'Altaï (G. Rose).	Échantillon de la Californie (Genth).
Pb	60,35	60,71
Te	38,37	38,31
Ag	1,28	1,17
Cu	»	0,26

Ce corps peut être reproduit artificiellement. On l'avait obtenu amorphe par fusion du plomb et du tellure. Margottet (*Ann. de l'École Norm.*, 1878) a reproduit ce corps à l'état cristallisé. Il a constaté que quand on chauffe ensemble du tellure et du plomb à l'abri de l'air, il se produit un mélange fondu intime qui, vers 500 degrés, produit une décrépitation brusque et la masse se solidifie instantanément. Cette combinaison est fusible au-dessus du rouge et volatile au rouge vif. Quand on chauffe ce corps au rouge vif dans un courant de gaz inerte, il se sublime et se dépose à l'état cristallisé dans les portions froides de l'appareil (tube de porcelaine). Les cristaux produits ont une couleur blanche légèrement jaunâtre et un vif éclat métallique. Ce sont des cubes volumineux ayant quelquefois 5 millimètres de côté, groupés de façon à présenter l'aspect des cristallisations du bismuth. Ils sont dépourvus de toute espèce de modifications sur les angles et se clivent dans trois directions rectangulaires.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Margottet).
Pb	61,60	61,37
Te	38,40	37,94

SELS DE PLOMB.

IODATE DE PLOMB.

Quand on traite le nitrate de plomb par l'acide iodique, par l'iodate de potasse ou de soude, on obtient aussitôt un précipité à l'état d'une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique étendu. C'est un sel qui est anhydre après dessiccation. Ce corps étant chauffé dans une cornue laisse dégager de l'iode, de l'oxygène, et laisse un résidu blanc jaunâtre. Ce résidu traité par l'acide acétique abandonne de l'oxyiodure de plomb insoluble. L'acide chlorhydrique concentré donne avec lui du chlore, de l'eau, les produits de l'action de l'eau sur le trichlorure d'iode, et du chlorure de plomb à l'état cristallin.

PERIODATE DE PLOMB, $3\,PbO,IO^7,2\,HO$.

Ce corps se produit quand on traite le nitrate de plomb par le periodate neutre de soude dissous dans l'eau ou par le periodate de soude basique en présence de très peu d'acide nitrique. C'est un corps cristallin, de couleur blanche, insoluble dans l'eau et dans l'acide periodique étendu. L'acide acétique le dissout. L'acide sulfurique étendu le décompose. Abandonné à lui-même, il jaunit faiblement. Cette coloration jaune apparaît plus rapidement à chaud. Chauffé même à 140 degrés, il ne perd pas son eau, mais se fonce en couleur et devient moins soluble dans l'acide nitrique. Ce n'est qu'au moment de sa décomposition qu'il perd son eau. Quand on le chauffe dans des tubes de verre, il se dégage de l'eau, de l'oxygène, de l'iode et il reste un résidu d'oxyiodure de plomb de formule :

$$PbI,5\,PbO.$$

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Langlois).	Rammelsberg.
PbO	62,47	61,85	60,61
IO^7	34,17	33,54	31,87
HO	3,36	»	3,74

CHLORITE DE PLOMB, PbO,ClO^3.

Ce sel s'obtient en précipitant l'azotate de plomb au moyen de chlorite de baryte en excès et acide, ou au moyen d'acide chloreux. On peut encore se servir de chlorite de chaux en solution presque neutre. Il faut éviter un excès de nitrate de plomb qui dissout facilement le précipité produit.

On obtient ainsi des cristaux jaune de soufre, beaux surtout si l'on opère vers 50 ou 60 degrés. Ce sel se décompose dès la température de l'eau bouillante, plus facilement à plus haute température et souvent avec explosion. En le triturant avec du soufre, on obtient une combustion du soufre. Le mélange des deux corps fait quelquefois explosion à l'air libre. Le sulfure d'hydrogène le noircit d'abord, puis la masse devient blanche par suite de production de sulfate de plomb. L'acide sulfurique, en présence de l'eau, donne lieu à un dégagement d'acide chloreux. Quelquefois le sel obtenu avec le chlorite de chaux donne un sel vert.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Millon).	Schiel.
PbO	65,21	65,39	65,23
ClO^3	34,79	»	34,56

SELS DOUBLES DE CHLORITE ET DE CHLORURE DE PLOMB.

Schiel, dans les eaux mères de la préparation du sel précédent, a trouvé des cristaux jaunes ayant les formules :

$$6PbO,ClO^3,4PbCl,PbO$$

et

$$2PbO,ClO^3,PbCl.$$

CHLORATE DE PLOMB, PbO,ClO^5,HO.

Ce sel s'obtient par l'action de l'acide chlorique sur l'oxyde de plomb. Il se présente sous la forme de cristaux blancs, lamelleux, de goût sucré et astringent, ne rougissant pas le tournesol. Ce sel est monoclinique et isomorphe avec le chlorate de baryte. Il est déliquescent, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il abandonne son équivalent d'eau de constitution à 150 degrés. A 230 degrés, il se décompose avec sifflement. Il se dégage du chlore et de l'oxygène et il reste un résidu fondu noir, mélange de bioxyde et de chlorure de plomb. En chauffant ce corps, on obtient le corps jaune :

$$2PbCl,PbO.$$

Avec des corps combustibles, on obtient avec le chlorate de plomb les mêmes effets détonants qu'avec le chlorate de potasse.

PERCHLORATES DE PLOMB.

Ces sels ont été obtenus d'abord par Serullas, puis étudiés par Marignac.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Wœchter).
PbO............	56,89	56,92
ClO^3...	38,52	»
HO.............	4,59	4,59

PERCHLORATE NEUTRE, $PbO,ClO^7,3HO$.

Ce sel se produit quand on attaque le carbonate de plomb par l'acide perchlorique. Il est très soluble dans l'eau, et ne perd son eau ni dans le vide ni à la température de 100 degrés.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Roscoe).
—	—	—
Pb	45,00	44,78
ClO^8	43,26	42,22
HO	11,74	»

PERCHLORATES BASIQUES.

Quand on fait bouillir le sel précédent en solution concentrée avec du carbonate de plomb en excès, on obtient une liqueur qui, évaporée, donne naissance à un amas de cristaux peu nets. Ces cristaux repris par l'eau donnent lieu à un résidu insoluble, qui est sans doute un sel très basique et à une solution qui donne par évaporation deux sortes de cristaux de même composition. Ces cristaux ont pour formule :

$$2PbO,ClO^7,2HO.$$

Ils se forment dans la même solution, à la même température. Un excès de base semble donner lieu à la production d'une forme (forme 2). Cette forme (2) donne naissance à la forme (1) par une nouvelle cristallisation dans l'eau pure. Les deux espèces de cristaux appartiennent à la forme monoclinique, mais sont d'angle différent. La forme (2) ne garde pas son brillant à l'air, tandis que la forme (1) est inaltérable à l'air.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Marignac).	
		Forme (1).	Forme (2).
—	—		
2PbO	67,69	66,63	66,64
Cl	10,66	10,67	10,71
O^7	16,84	»	»
2HO	5,41	»	»

Les deux espèces de cristaux se comportent de la même façon au point de vue de leur perte en eau sous l'influence de la chaleur et éprouvent à peu près la même perte quand on les fait fondre avec des quantités connues de carbonate de soude sec. Il semble y avoir dimorphisme complètement pour les deux espèces de cristaux.

PERCHLORATE DOUBLE DE PLOMB ET DE POTASSIUM.

$7(2PbO,ClO^7,3HO),KO,ClO^7$.

Marignac (*Rech. sur les formes crist.*, Genève, 1855, p. 63) a obtenu ce sel dans une préparation de perchlorate de plomb basique, abandonnée à elle-même, sous la forme de petits cristaux rhomboédriques, brillants.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Marignac).
PbO	61,72	60,72
KO	1,86	1,88
Cl	11,23	12,13
O	17,72	»
HO	7,46	6,12

BROMATE DE PLOMB, PbO,BrO^5,HO.

Le meilleur procédé pour préparer ce sel est de traiter à chaud le carbonate de plomb par l'acide bromique et de faire cristalliser la solution obtenue. L'acide bromique ou le bromate de potasse ne donnent de précipité avec les sels solubles de plomb qu'avec des liqueurs très concentrées.

Ce sel se présente sous la forme de petits cristaux brillants ; il est isomorphe avec le bromate de strontiane. Il se dissout dans 75 parties d'eau froide. Il ne perd l'eau qui entre dans sa composition ni à l'air, ni même dans le vide sec. Quand on le chauffe, il se décompose avec production de vapeurs et de gaz et il reste un résidu jaunâtre mélangé de bromure et d'oxyde, ou plutôt d'oxybromure de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
PbO	46,36	46,39
BrO^5	49,90	»
HO	3,74	»

HYPOSULFITE DE PLOMB, PbO,S^2O^2.

Ce sel s'obtient par double décomposition entre l'acétate de plomb et l'hyposulfite de soude (3 parties d'acétate de plomb et 2 parties d'hyposulfite de soude), tous les deux dissous dans l'eau. L'hyposulfite de chaux et l'azotate de plomb le produisent aussi. Il se forme encore par l'action de l'acide pentathionique sur un excès d'oxyde de plomb.

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau, qui noircit déjà à la température de 100 degrés. A température plus élevée il se décompose.

Calciné à l'air, il brûle avec une faible flamme et les produits formés dépendent de la façon dont le grillage est mené.

Chauffé à l'abri de l'air, il donne naissance à un dégagement d'acide sulfureux. Il commence par se produire du sulfate de plomb et du sulfure qui peuvent réagir l'un sur l'autre et donner naissance à un nouveau dégagement d'acide sulfureux.

Les hyposulfites alcalins le dissolvent et il se produit des hyposulfites doubles.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Herschell.	Rammelsberg.
PbO........	69,91	70,3	69,34
S^2O^2........	30,09	»	»

D'après Fogh (*Compt. rend.*, t. CX, p. 522), la double décomposition entre des dissolutions étendues d'hyposulfite de soude et d'acétate neutre de plomb donne naissance à un dégagement de $2^{Cal},9$.

A partir des éléments, l'hyposulfite de plomb donnerait naissance à un dégagement de 76^{Cal}.

$$Pb + S^2 + O^5 = 76^{Cal.} + PbS^2O^5. \qquad O = 16.$$

HYPOSULFITE DOUBLE DE PLOMB ET DE POTASSIUM.

Quand on ajoute (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, t. LVI, p. 310) de l'hyposulfite de plomb à une solution chaude d'hyposulfite de potasse, l'hyposulfite de plomb se dissout et, si la solution est suffisamment concentrée, elle se prend en une masse blanche formée d'aiguilles soyeuses et brillantes. Quand les solutions sont plus étendues, il faut les laisser cristalliser. On se débarrasse des eaux mères encore fort riches en sel de potasse, par compression ou en essorant.

Ce sel, chauffé à l'abri de l'air, abandonne de l'acide sulfureux et du soufre qui se volatilisent et laisse un résidu solide formé de sulfure de potassium, de sulfure de plomb et de sulfate de plomb et de potasse. Quand on essaye de le dissoudre dans l'eau, il y a toujours précipitation d'une portion d'hyposulfite de plomb. La solution obtenue ne se trouble plus par l'addition d'un sulfate soluble. L'acide sulfurique ne donne qu'au bout de quelque temps un précipité de soufre et de sulfate de plomb. Formule :

$$2(KO,S^2O^2),PbO,S^2O^2,2HO.$$

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
—	—	—
KO...........	25,58	26,29
PbO..........	30,34	28,97
S^2O^2..........	39,18	»
HO...........	4,90	»

HYPOSULFITE DOUBLE DE PLOMB ET D'AMMONIUM, $2AzH^4O,PbO,3S^2O^2,3HO$.

L'hyposulfite de plomb se dissout dans une solution convenablement concentrée d'hyposulfite d'ammoniaque. L'agitation et une légère élévation de température facilitent la dissolution. Il faut éviter de trop chauffer, sans quoi il se déposerait du sulfure de plomb. La solution évaporée à l'air libre donne des cristaux translucides appartenant au système rhomboédrique. Ces cristaux se dissolvent complètement dans l'eau ; mais la solution produite abandonne rapidement, surtout sous l'action de la chaleur, de l'hyposulfite de plomb et dans ce dernier cas il se produit aussi du sulfure de plomb.

Les sulfates ne donnent que lentement un précipité avec la solution de ce sel.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
AzH^3	10.16	9,79
PbO	33,33	34,45
S^2O^2	43,05	»
HO	13,46	»

HYPOSULFITE DOUBLE DE PLOMB ET DE SODIUM.

$2NaO,PbO,3S^2O^2$.

Ce sel s'obtient le mieux en ajoutant à une solution aqueuse d'hyposulfite de soude de l'acétate de plomb jusqu'à ce que le précipité qui tend à se produire ne se dissolve plus par l'agitation. La liqueur obtenue est ensuite précipitée par l'alcool. Il se forme un précipité qui au bout de quelque temps devient cristallin. Ce sel se dissout difficilement dans l'eau, mais très facilement dans l'acétate de soude. L'eau bouillante le décompose avec production de sulfure de plomb. Ce sel ressemble au sel correspondant de potasse.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Lenz).
NaO	19,53	19,09
PbO	35,12	35,84
S^2O^2	46,35	46,11

En opérant en solutions concentrées, il ne se produit que des corps de composition variable, tels que :

$$PbO,S^2O^2,4NaO,S^2O^2,15HO,$$
$$18PbO,S^2O^2,10NaO,S^2O^2,35HO$$

(Fogh, *Compt. rend.*, t. CX, p. 569).

HYPOSULFITE DOUBLE DE PLOMB ET DE BARYTE.

L'hyposulfite de plomb et celui de baryte ne se dissolvent pas quand on les fait chauffer ensemble en présence de l'eau. On obtient un sel double, par précipitation, en ajoutant à de l'acétate de baryte de l'hyposulfite double de plomb et de potasse. Quand la dissolution de ce dernier sel renferme de l'hyposulfite de potasse en excès, le précipité est mélangé à de l'hyposulfite de baryte.

HYPOSULFITE DOUBLE DE PLOMB ET DE STRONTIANE.

L'hyposulfite de plomb se dissout abondamment dans une solution aqueuse d'hyposulfite de strontiane, mais la liqueur obtenue est incristallisable. Quand on l'additionne d'alcool, il se produit un liquide sirupeux.

HYPOSULFITE DOUBLE DE PLOMB ET DE CHAUX, $2\,CaO,PbO,3\,S^2O^2,4\,HO$.

L'hyposulfite de plomb se dissout dans l'hyposulfite de chaux en solution aqueuse. La liqueur obtenue ne précipite pas en présence des sulfates. L'addition d'alcool y détermine la formation d'un précipité blanc sous forme de grains cristallins. Ce sel est décomposable partiellement par l'eau.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Rammelsberg).
CaO...........	16,20	17,00
PbO...........	32,07	30,29
S^2O^2...........	41,44	»
HO...........	10,37	»

TRITHIONATE DE PLOMB, PbO,S^3O^5.

Langlois a obtenu ce corps en traitant les sels de plomb par l'acide trithionique; il se produit sous la forme d'un précipité blanc, qui noircit quand on le chauffe. Cependant ce corps est assez soluble dans l'eau; le trithionate de potasse ne précipite pas, en effet, les solutions des sels de plomb un peu étendues.

L'hyposulfite de plomb, chauffé avec de l'eau, donne naissance à un mélange de trithionate de plomb et de sulfate de plomb. Une portion du trithionate de plomb se d'ssout dans l'eau.

Ce sel peut encore s'obtenir, et alors à l'état pur, quand on abandonne à lui-même un mélange de deux dissolutions saturées d'acétate de plomb et de trithionate de potasse. Il se produit, dans ce cas, un dépôt d'aiguilles fines, dont la quantité va en augmentant avec le temps.

Ce sel est anhydre.

Sa chaleur de formation à l'état solide et à partir des éléments $= 142^{c},6$.
A l'état de dissolution elle serait de $140^{c},1$, (Fogh *Compt. rend.*, t. CX, p. 522).

TÉTRATHIONATE DE PLOMB, $PbO,S^4O^5,2\,HO$.

Ce sel s'obtient en faisant agir de l'iode sur l'hyposulfite de plomb en présence de l'eau. Il se produit de l'iodure de plomb insoluble et une dissolution contenant le tétrathionate de plomb. On réussit bien quand on prend de l'hyposulfite récemment précipité, bien lavé et encore humide, et le mettant pendant quelques jours en présence de l'iode et de l'eau et remuant la masse de temps en temps.

Si l'on ajoute de l'acide pentathionique à une dissolution d'acétate de plomb, on peut précipiter ce sel sous la forme de cristaux lamellaires brillants par l'addition d'alcool.

L'acide pentathionique, en présence de l'acide plombique, forme, d'après Chancel et Diacon, du tétrathionate de plomb d'après la réaction :

$$4(S^5O^5,HO) + 5\,PbO^2 = 4(PbO,S^4O^5) + 4\,HO.$$

Les mêmes savants, en ajoutant lentement de l'acide sulfurique à un mélange d'hyposulfite de plomb et de bioxyde de plomb, ont produit du tétrathionate de plomb :

$$2\,(PbO,S^2O^2) + PbO^2 + S^2O^6,H^2O^2 = PbO,S^4O^5 + H^2O^2 + 2\,PbO,S^2O^6.$$

La dissolution de ce sel est très peu stable et, quand on l'évapore, même dans le vide, elle se décompose :

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Kessler).
PbO	47,75	47,57
S^4O^5	44,54	»
HO	7,71	»

PENTATHIONATE DE PLOMB, $PbO,S^5O^5,4\,HO$.

On obtient ce sel par double décomposition entre le pentathionate de baryte et l'acétate de plomb, en ayant soin d'ajouter une petite quantité d'ammoniaque. Il se produit un précipité volumineux qui, lavé et séché, a la composition indiquée.

HYPOSULFATES DE PLOMB.

1° HYPOSULFATE NEUTRE, $PbO,S^2O^5,4HO$.

Ce sel s'obtient en faisant l'attaque, à température modérée, du carbonate de plomb par la dissolution aqueuse d'acide hyposulfurique et laissant cristalliser la solution obtenue. Il se produit un sel incolore, sous la forme de beaux cristaux se rapprochant, comme forme cristalline, de l'hyposulfate de chaux et de strontiane. Ce sel est très soluble dans l'eau. Il a la saveur sucrée des sels de plomb. Il se décompose par la chaleur en sulfate de plomb quand on le calcine à l'air. En vase clos, les réactions sont plus complexes.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Heeren).
PbO	50,8	51,04
S^2O^5	33,8	33,01
HO	16,4	15,95

HYPOSULFATES BASIQUES.

Quand on traite le sel précédent, ou mieux sa solution aqueuse, par de l'ammoniaque, on obtient des matières blanches peu ou pas solubles dans l'eau, suivant la quantité de réactif employée. Ces corps ne paraissent pas avoir été étudiés avec assez de soin pour qu'on puisse se prononcer exactement sur leur nature chimique. Quand on se rend compte de la nature complexe de pas mal de produits dérivés du plomb étudiés soigneusement, on comprend la difficulté de se prononcer sur des corps plutôt entrevus qu'étudiés, tels que paraissent être ces composés basiques.

SULFITE DE PLOMB.

Ce sel se produit par double décomposition. Il est insoluble dans l'eau, sans odeur et n'a que peu la saveur des sels de plomb. Il est stable à la température ordinaire. Si on vient à le chauffer, il se décompose en sulfate et sulfure de plomb d'après la réaction :

$$4\,PbO,SO^2 = 3\,PbO,SO^3 + PbS.$$

Le sulfate et le sulfure de plomb peuvent réagir à leur tour pour donner naissance à un dégagement d'acide sulfureux. Il reste un résidu de plomb métallique et de sulfate de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Gay-Lussac).
PbO	77,7	78
SO^2	22,3	22

SULFATES DE PLOMB.

SULFATE BASIQUE DE PLOMB, $2PbO,SO^3$.

L'existence et les propriétés de ce corps demanderaient à être vérifiées.

Ainsi, il paraît avéré que l'ammoniaque enlève au sulfate de plomb la moitié de l'acide sulfurique qu'il contient. Mais quel est le résidu qui subsiste? N'est-ce pas un sel double?

L'addition, à du sulfate de plomb neutre, d'oxyde de plomb, rend le sulfate de plomb plus fusible. Il se produit, suivant la proportion d'oxyde ajouté, des matières dont la fusibilité et la transparence augmentent (Berthier, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XVIII, p. 287).

Barfœld (*Journ. prakt. Chem.*, t. CVIII, p. 1) a obtenu, par l'addition de formiate basique de plomb à du sulfate de soude en excès et à chaud, un précipité blanc, d'apparence cristalline et translucide, pas tout à fait insoluble dans l'eau, facilement décomposable par les acides même faibles, tels que l'acide acétique, fusible et devenant jaune à la fusion, mais blanchissant de nouveau par le refroidissement.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Barfœld).
$2PbO$	84,79	84,67
SO^3	15,21	15,33

SULFATE NEUTRE, PbO,SO^3.

Ce corps se trouve dans la nature et paraît le plus souvent être un produit d'oxydation de la galène. On trouve des pseudomorphoses de la galène ayant la composition du sulfate de plomb et présentant l'aspect cristallisé et le clivage caractéristique de la galène.

On l'a trouvé aussi cristallisé dans certaines opérations métallurgiques.

On l'obtient facilement à l'état de poudre presque amorphe par double décomposition entre un sulfate soluble et un sel soluble de plomb.

L'acide sulfurique attaque tous les oxydes de plomb avec production de sulfate de plomb. Les sels de plomb avec de l'acide sulfurique produisent ce corps. L'acide sulfurique anhydre n'attaque pas à basse température l'oxyde de plomb; mais ces deux corps se combinent à chaud avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le plomb n'est pas attaqué par l'acide sulfurique à basse température, en l'absence d'oxygène. Mais la présence de l'oxygène permet l'attaque du plomb et d'autant plus facilement que l'acide sulfurique est plus étendu.

En l'absence d'oxygène, l'acide sulfurique n'attaque pas le plomb et l'on arrive à concentrer dans des cornues de plomb l'acide des chambres de plomb

jusqu'à un degré avancé. En effet l'attaque du plomb par l'acide sulfurique paraît dépendre plutôt de la température de la réaction que du degré de concentration de l'acide. M. Kessler, en abaissant par un contact d'air chaud la température à laquelle l'acide sulfurique peut arriver à son maximum de concentration, est arrivé à supprimer l'emploi du platine et à employer des vases de plomb pour amener l'acide sulfurique à son maximum de concentration.

Les vapeurs nitreuses aident à la dissolution du plomb dans l'acide sulfurique. Cette question est très importante dans la fabrication de l'acide sulfurique. Mais il faut bien, dans cette importante question de la fabrication de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, tenir compte, à propos des effets destructeurs du mélange des composés oxygénés d'azote et d'acide sulfurique, de la présence de l'acide sulfureux et des composés moins oxygénés du soufre. Il y a là des réactions complexes dépendant des quantités de matières réagissantes, des quantités de chaleur dégagées surtout, dans les réactions possibles, et aussi de la vitesse des réactions.

Voir à ce propos la fabrication de l'acide sulfurique.

Nous avons obtenu de beaux cristaux de sulfate de plomb en dissolvant ce corps dans de l'acide sulfurique concentré et abandonnant la dissolution à l'action hydratante de l'air dans un flacon mal bouché.

Ce procédé du reste est général et permet d'obtenir un grand nombre de substances à l'état cristallisé.

On l'obtient à l'état cristallisé par la fusion d'un mélange de sulfate de soude et de chlorure de plomb. Le chlorure de sodium chauffé avec du sulfate de plomb donne également ce corps à l'état cristallisé.

Becquerel (*Compt. rend.*, t. XXXIV, p. 29) a obtenu du sulfate de plomb à l'état cristallisé en examinant ce qui se produit en mélangeant du sulfate de plomb, du sulfate de cuivre et du sel marin. Au bout de sept ans, il a constaté la production de cristaux de sulfate de plomb.

Manross (*Ann. de pharm.*, t. LXXXII, p. 348) a obtenu ce corps à l'état cristallisé en suspendant un fil de platine garni de chlorure de plomb fondu dans une dissolution de sulfate de potasse.

Macé (*Compt. rend.*, t. XXXVI, p. 825), en produisant une diffusion lente d'un sel soluble de plomb dans un sulfate dissous dans l'eau, a obtenu du sulfate de plomb à l'état cristallisé.

Propriétés. — Le sulfate de plomb cristallise dans le système orthorhombique : il est isomorphe avec les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane. Son poids spécifique à l'état cristallisé varie de 6,17 à 6,40 d'après les auteurs. Il est incolore, translucide, brillant. A l'état amorphe ou faiblement cristallin il constitue une poudre blanche, lourde, ou bien une masse gélatineuse suivant les conditions dans lesquelles on l'a produit. Il est fusible et, par refroidissement, il cristallise. Il est peu soluble dans l'eau pure, encore moins dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique. On dose souvent, du reste, le plomb à l'état de sulfate à cause de sa faible solubilité.

A l'abri de l'air, il est indécomposable à toutes les températures. Chauffé en vase ouvert, il se décompose lentement et peut perdre tout son acide sulfurique

à l'état de mélange d'oxygène et d'acide sulfureux. La silice et l'alumine permettent le déplacement total de l'acide.

L'action du charbon sur le sulfate de plomb varie avec les quantités de matières réagissantes et avec les températures auxquelles on opère.

Un mélange de sulfate de plomb et de charbon, dans la proportion de 3 pour 100 de charbon, donne de l'oxyde; en employant 6 pour 100 de charbon on obtient un mélange de plomb et d'oxyde de plomb; avec 9 pour 100 de charbon il y a dégagement d'acide sulfureux et production de plomb renfermant du sulfure de plomb. Chauffé avec du charbon en excès, le sulfate de plomb est réduit à l'état de sulfure avec dégagement d'acide carbonique. L'emploi de charbon et de sulfate de plomb équivalents à équivalents donne à basse température du sulfure de plomb qui reste mélangé à du sulfate de plomb non altéré pendant qu'il se dégage de l'acide carbonique. En chauffant davantage, il y a réaction du sulfate sur le sulfure, et il y a production de plomb métallique avec dégagement d'acide sulfureux. On peut obtenir des réactions intermédiaires entre celles-ci avec des quantités différentes de matières.

L'hydrogène permet la réduction totale du sulfate de plomb. La formule qui semble le mieux rendre compte paraît être la suivante :

$$2(PbO,SO^3) + 7H = 2Pb + SO^2 + HS + 6HO.$$

Il commence par se produire dans cette réaction de l'eau et de l'acide sulfureux, du plomb et du sulfure de plomb. Ce dernier est réduit à température plus élevée en donnant de l'hydrogène sulfuré.

L'oxyde de carbone ne permet pas une réduction complète de sulfate de plomb. Il y a bien dégagement d'acide sulfureux, mais il reste un mélange ou de sulfure de plomb et de plomb métallique, ou d'oxyde, de sulfure et de plomb métallique.

Le gaz ammoniac sec donne des réactions assez complexes. Il reste un résidu de sulfure et de sous-sulfure de plomb, pendant qu'il se dégage de la vapeur d'eau et de l'azote, et qu'il y a volatilisation de sulfate d'ammoniaque.

Le zinc, en présence de l'eau, réduit le sulfate de plomb. Il se produit du plomb métallique dont les propriétés physiques dépendent des conditions de l'expérience. Le sel marin facilite la précipitation.

La chaux hydratée donne avec le sulfate de plomb de l'oxyde de plomb. La chaux vive n'agit pas sur lui.

Les carbonates alcalins le transforment en carbonates de plomb. Les alcalis ne le précipitent pas; il y a formation de plombites plus ou moins solubles. L'ammoniaque le dissout à chaud; il se produit un précipité par refroidissement de la liqueur.

Le chlorhydrate d'ammoniaque donne avec lui du chlorure de plomb et du sulfate d'ammoniaque qui peuvent rester dissous; mais l'ammoniaque en excès précipite totalement le plomb.

Les sels ammoniacaux le dissolvent plus ou moins; les solutions produites donnent des réactions diverses suivant les solutions ajoutées.

Les sels de chaux, de baryte agissent sur le sulfate de plomb et donnent des

produits variant, ou avec leur solubilité ou plutôt suivant les quantités de chaleur dégagées.

Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique le dissolvent ou le décomposent.

L'acide chlorhydrique et l'acide azotique le décomposent partiellement à froid, mais sont chassés à l'ébullition.

L'acide sulfurique étendu ne le dissout pas; très concentré, il en dissout peu; celui qui le dissout le mieux est celui des chambres de plomb. Il suffit d'étendre la dissolution pour précipiter presque tout le sulfate de plomb dissous. Quand la solution est exposée à l'air humide arrivant lentement, il se produit du sulfate cristallisé.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Stas).
Pb	68,32	68,293
SO^4	31,68	31,707

SULFATE ACIDE DE PLOMB, $PbO,2SO^3,2HO$.

Schultz (*Ann. de Pogg.*, t. CXXXIII, p. 137) a remarqué que le sulfate de plomb comme le sulfate de baryte se dissout dans l'acide sulfurique à chaud. Par le refroidissement de la liqueur il se produit une cristallisation de sulfate neutre. La liqueur abandonnée à l'air humide donne un sel semblable au composé analogue de la baryte et dont l'analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé (Schultz).
Pb	49,41	48,13
H..............	0,95	1,06
O...............	3,82	»
SO^4	45,82	47,18

On voit, d'après cette analyse, que l'on n'est pas en présence d'une étude assez certaine pour pouvoir se prononcer sur la formule exacte de ce composé qui peut-être n'est qu'un mélange.

SULFATE DOUBLE DE PLOMB ET D'AMMONIAQUE, $AzH^4O,PbO,2SO^3$.

Le sulfate de plomb se dissout abondamment dans le sulfate d'ammoniaque en solution aqueuse et bouillante. Par refroidissement de la liqueur il se dépose le sel double.

On peut préparer ce corps en précipitant par de l'acide sulfurique étendu une solution concentrée d'acétate de plomb; l'acide sulfurique doit être en excès. On dissout le précipité formé en ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation et en portant à l'ébullition. Si le précipité ne se dissout pas bien, sous l'action de la chaleur, il faut ajouter du sulfate d'ammoniaque. Quand les cristaux ne se forment pas par le refroidissement de la liqueur, il faut ajouter de l'acide

sulfurique. Ce sel double paraît surtout se bien former en présence d'un excès d'acétate d'ammoniaque. Il se décompose sous l'action de la chaleur : il se produit du sulfate d'ammoniaque qui se volatilise et il reste du sulfate de plomb. L'eau froide attaque déjà ce sel. L'eau bouillante le décompose complètement : il reste du sulfate de plomb insoluble et le sulfate d'ammoniaque reste en solution.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Litton).
AzH^4O,SO^3......	30,34	30,3
PbO,SO^3....	69,66	69,8

SULFATE DOUBLE DE PLOMB ET DE POTASSE.

Ce sel, peu stable d'ailleurs, puisque l'eau le décompose en dissolvant du sulfate de potasse, semble se précipiter d'après Trommsdorff, formé d'équivalents égaux de sulfate de plomb et de sulfate de potasse, quand on ajoute du sulfate de potasse à une solution d'acétate de plomb.

SULFATE DOUBLE DE SODIUM ET DE PLOMB.

Berthier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXVIII, p. 256) a admis l'existence de ce corps par ce fait qu'en fondant équivalents égaux de sulfate de plomb et de sulfate de soude, il obtenait une masse aussi fluide que l'eau, qui en se refroidissant donne une masse opaque, à cassure inégale, mais non cristalline.

SULFATE DE PLOMB ET FLUORURE DE CALCIUM.

Berthier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIII, p. 298) a obtenu en fondant du sulfate de plomb et du spath fluor, dans le rapport des équivalents, un liquide qui, par refroidissement, a donné une masse non cristalline. En employant un équivalent de spath fluor et quatre équivalents de sulfate de plomb, la masse a moins bien fondu. En ajoutant de la chaux au mélange, de l'oxyde de plomb a été mis en liberté, par fusion.

SULFATE ET CHLORURE DE PLOMB.

Becquerel (*Compt. rend.*, t. XXXIV, p. 29), en examinant au bout de sept ans du sulfure de plomb mis au contact d'un mélange de sulfate de cuivre et d'acide chlorhydrique, trouva parmi ces matières formées des aiguilles jaunes, qui étaient formées de sulfate et de chlorure de plomb.

Berthier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIII, p. 298) a constaté qu'on

fond facilement le chlorure de plomb avec le sulfate de plomb (1 équivalent de chlorure avec 1, 2, 3 ou 4 de sulfate) et qu'on obtient une masse cristalline. La masse obtenue est nettement cristallisée quand on fond les corps dans le rapport des équivalents, moins quand on emploie le sulfate en excès.

SÉLÉNITE DE PLOMB.

Kersten (*Ann. de Pogg.*, t. XLVI, p. 277) a trouvé ce corps soit, à peu près pur, soit associé avec du silicate de plomb, dans les mines de la Thuringe.

Berzelius a obtenu ce corps à l'état de sel neutre et à l'état de sel basique.

1° *Sel neutre.*

On l'obtient en traitant un sel de plomb par l'acide sélénieux ou par un sélénite alcalin. L'emploi d'azotate de plomb donne une matière renfermant encore du nitrate de plomb. Pour avoir ce sel pur, on peut employer une dissolution aqueuse de chlorure de plomb que l'on précipite par du sélénite d'ammoniaque en excès. On obtient ainsi une poudre blanche, pesante, très peu soluble dans l'eau, même quand celle-ci renferme de l'acide sélénieux libre. Ce sel est fusible à peu près comme le chlorure de plomb et donne aussi un liquide transparent, légèrement jaunâtre, qui par refroidissement produit une matière blanche, opaque, à cassure cristalline. Ce sel est à peine attaqué par l'acide sulfurique bouillant. Quand on le calcine, il perd de l'acide sélénieux et il reste un sel basique.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO............	66,68	66,67
SeO^2............	33,32	33,33

2° *Sel basique.*

Ce sel s'obtient quand on calcine le sel précédent ou bien lorsqu'on le traite par l'ammoniaque. Il fond assez facilement et se transforme, par fusion, en une matière translucide, friable, à cassure cristalline.

SÉLÉNIATES DE PLOMB.

Ces sels ont été signalés plutôt qu'étudiés par Berzelius.

1° SÉLÉNIATE NEUTRE.

Ce sel s'obtient par double décomposition entre le nitrate de plomb et le séléniate de soude. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, in-

soluble dans l'eau, d'apparence cristalline, de densité égale à 6,37, fusible sous l'action de la chaleur, mais perdant alors de l'oxygène et se transformant en sélénite de plomb.

2° SÉLÉNIATE BASIQUE.

Ce sel s'obtient à peu près dans les mêmes conditions que le sulfate basique de plomb. Les acides, même l'acide acétique étendu, le transforment de nouveau en séléniate neutre.

TELLURITE DE PLOMB.

1° TELLURITE NEUTRE, PbO,TeO^2.

Berzelius a obtenu ce corps par le mélange de tellurite de potasse et d'acétate neutre de plomb. Ce corps se présente sous la forme d'un précipité blanc, anhydre, jaunissant sous l'action de la chaleur et fusible en une masse transparente. Chauffé sur le charbon, il est réduit en tellurure de plomb. Les acides l'attaquent facilement.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO............	58,22	57,8
TeO^2............	41,78	42,2

2° TELLURITE DE PLOMB BASIQUE.

Berzelius a obtenu par la précipitation de l'acétate basique de plomb par le tellurite de potasse, un précipité volumineux, translucide, légèrement soluble dans l'eau.

TELLURATES DE PLOMB.

Ces sels, comme les précédents, ont été plutôt entrevus qu'étudiés par Berzelius, qui les a obtenus par double décomposition.

1° TELLURATE NEUTRE.

Obtenu avec l'acétate neutre de plomb et le tellurate de potasse. Précipité blanc, pesant, légèrement soluble dans l'eau.

2° TELLURATE BASIQUE.

Précipité blanc volumineux, difficile à laver, légèrement soluble dans l'eau, obtenu par double décomposition entre le tellurate de potasse et l'acétate basique de plomb.

3° BITELLURATE DE PLOMB.

Obtenu avec l'acétate neutre de plomb et le bitellurate de potasse.

4° TÉTRATELLURATE DE PLOMB.

Ce corps se forme par l'action du tétratellurate de potasse sur l'acétate neutre de plomb. Précipité blanc, jaunissant sous l'action de la chaleur. Il se dissout dans l'acide nitrique, même lorsqu'il a été calciné. L'acide acétique le dissout moins bien. Il est assez soluble dans l'eau.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC LE CARBONE.

CARBURE DE PLOMB (?).

En calcinant, à l'abri de l'air, du tartrate ou de l'acétate de plomb, Proust a obtenu une matière charbonneuse, qu'il a considérée comme un carbure de plomb. Cette matière exposée, même froide, à l'air, prit feu et laissa un résidu d'oxyde de plomb. Berzelius, par la calcination du cyanure de plomb ou d'un mélange bien intime de charbon et d'oxyde de plomb, a produit une poudre noire, mais qu'il lui a fallu chauffer pour l'enflammer; après combustion, il restait des petits globules de plomb métallique. Enfin John (*Berl. Jahrb.*, 1820, p. 320) prétend qu'en chauffant du plomb avec du charbon, il a obtenu un sublimé de paillettes noires d'apparence métallique qui, d'après lui, serait un carbure de plomb.

CARBONATES DE PLOMB.

L'oxyde de plomb forme avec l'acide carbonique plusieurs combinaisons qui ont été confondues quelquefois.

1° CARBONATE NEUTRE DE PLOMB, PbO,CO^2.

On le trouve à l'état naturel, soit à l'état de cristaux, soit en masses bacillaires, compactes et terreuses, en Bohême, au Hartz, en Angleterre, en Écosse, etc. Il est désigné sous le nom de *cérusite*, de *céruse*, de *plomb carbonaté*. Quand il est cristallisé, il se présente sous la forme d'un prisme rhomboïdal droit de 117°14′. Ses formes ont beaucoup d'analogie avec celles de la whitérite et de l'aragonite. Les mâcles ont lieu suivant les mêmes directions pour les trois espèces cristallines. Les cristaux se clivent d'une façon assez nette suivant m et $e^{1/2}$. Quelquefois on le trouve à l'état de pseudomorphose de la galène ou du sulfate de plomb qui ont servi à le produire.

H. Rose l'a obtenu cristallisé en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution étendue d'acétate de plomb. Becquerel (*Compt. rend.*, t. XXXIV, p. 29) l'a vu se produire au bout de plusieurs années sur un morceau de plomb enroulé de platine qu'il avait plongé dans une dissolution saturée de carbonate de soude et de carbonate de cuivre. En faisant arriver lentement une dissolution de carbonate de soude dans une solution d'azotate de plomb, Drevermann (*Ann. de pharm.*, t. LXXXIX, p. 32) l'a obtenu identique de forme et de propriétés au carbonate naturel.

On l'obtient en précipitant à froid un sel neutre de plomb par un carbonate

alcalin en excès. Le carbonate qui convient le mieux, d'après Berzelius, est le carbonate d'ammoniaque. Quand on emploie des carbonates alcalins à base fixe, le produit obtenu retient très souvent de ces carbonates.

Quand on opère à chaud ou que l'on n'emploie pas les carbonates alcalins en excès, il se forme des hydrocarbonates basiques.

Ainsi Lefort (*Journ. de pharm.* [3], t. XV, p. 26) a obtenu à chaud avec le carbonate de soude et l'acétate de plomb, le composé $3PbO,2CO^2,HO$. Phillips (*Journ. of the chim. Soc.*, t. IV, p. 165) a aussi obtenu dans un certain nombre de cas de ces sels basiques, mais définis. H. Rose (*Ann. de Pogg.*, t. LXXXIV, p. 59) a fait voir qu'en mélangeant des solutions de carbonate de soude et d'azotate de plomb suivant le rapport des équivalents de ces sels, il se forme le composé :

$$7PbO,6CO^2,2HO,$$

composé qui, desséché à l'air, perd son eau et absorbe de l'acide carbonique de façon à donner à peu près le carbonate neutre. En opérant à chaud ou avec des solutions très diluées, il se forme le corps :

$$4PbO,3CO^2,HO,$$

qui, à 150 degrés à l'air, se transforme en :

$$5PbO,4CO^2,HO.$$

A 200 degrés, l'acide carbonique absorbé est chassé.

On voit, d'après cela, qu'il peut se produire, suivant les sels employés ou suivant le mode opératoire employé, des produits de composition très variable et qu'il faut employer, pour avoir le carbonate neutre, le procédé de Berzelius.

Propriétés. — Le carbonate de plomb cristallisé a une densité d'environ 6,5; il est plus dur que le carbonate de chaux cristallisé. Il est incolore, transparent, brillant et décrépite au feu. Les échantillons obtenus artificiellement ressemblent aux produits naturels.

Le sel artificiel se présente sous la forme d'une poudre blanche, dont la densité est moindre que celle du produit cristallisé (6,4 environ). Il se décompose sous l'influence de la chaleur en acide carbonique et oxyde de plomb qui, étant très divisé, peut se suroxyder; il est à peu près insoluble dans l'eau; il ne se dissout que très faiblement dans une solution d'acide carbonique, ce qui semble exclure l'existence d'un bicarbonate. En présence d'un certain nombre de sels et particulièrement du chlorhydrate d'ammoniaque, sa solubilité dans l'eau augmente. Les sulfates alcalins en solution ne le transforment en sulfate de plomb ni à froid, ni à l'ébullition.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO..	83,52	83,46
CO^2.......... ..	16,42	16,54

CARBONATE DE PLOMB ACIDE, $4PbO,5CO^2$.

Boussingault (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXIX, p. 286) a obtenu un corps semblable comme aspect au carbonate de plomb, mais contenant 20 pour 100 d'acide carbonique (au lieu de 19,78 d'après la formule indiquée), en précipitant soit l'azotate, soit l'acétate neutre de plomb par une solution saturée de sesquicarbonate de soude. Dans cette opération il ne s'est pas produit de dégagement sensible d'acide carbonique.

CARBONATES DE PLOMB BASIQUES.

1° *Carbonate bibasique de plomb*, $2PbO,CO^2,HO$.

Ce corps se forme quand on abandonne du plomb, sous l'eau, en présence de l'air. On active sa production en mettant à nu sa surface avant de le recouvrir d'eau et c'est surtout aux endroits décapés que ce corps se forme. Sa production est activée par la présence de très petites quantités d'ammoniaque, $\frac{1}{1000}$ environ; des quantités plus grandes, $\frac{3}{1000}$, entravent sa production. Quelques millièmes d'acide azotique déterminent aussi sa formation rapide; des quantités plus fortes ne semblent pas l'activer. Quand on abandonne ce corps à l'air, il semble absorber de l'acide carbonique. Les recherches les plus complètes sur ce corps ont été faites par Becquerel (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LIV, p. 146), par Bonsdorff (*Ann. de Pogg.*, t. XL, p. 202), Jorke (*Philos. Mag. Journ.*, t. V, p. 82).

Certains auteurs nient la constance de la composition du sel formé dans ces conditions. Du reste les analyses suivantes sont loin d'être comparables.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Yorke.	Bonsdorff.
PbO...	87,80	89,00	86,51
CO^2....	8,66	7,66	9,93
HO....	3,54	2,83	3,55

SESQUICARBONATE DE PLOMB (CÉRUSE), $3PbO,2CO^2,HO$.

Ce corps encore est désigné sous le nom de *blanc de plomb*, de *blanc d'argent*.

Le carbonate de plomb artificiel était connu des Grecs et des Romains. Ce corps est remarquable par ses propriétés couvrantes, ce qui explique son emploi dans la peinture à l'huile. Les peintures faites avec ce corps sont très brillantes. C'est un produit industriel important; malheureusement sa préparation exige des manipulations qui sont dangereuses pour les ouvriers. Les qualités

des produits obtenus varient avec leur mode de préparation et la qualité du plomb employé. Nous ne nous occuperons ici que de l'étude chimique de ce corps et des réactions au moyen desquelles on peut l'obtenir, la préparation industrielle devant faire l'objet d'un chapitre spécial.

Le principe des différentes méthodes employées pour produire la céruse est à peu près le même. Il s'agit de produire un acétate basique de plomb et de profiter de la propriété dont jouit ce corps, en présence de l'acide carbonique, de donner un carbonate basique de plomb et de l'acétate neutre. On distingue les procédés employés en deux principaux : le procédé hollandais et le procédé français, dit encore de Thénard ou de Clichy.

Procédé de Clichy. — Ce procédé, imaginé par Thénard en 1801, consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate tribasique d'oxyde de plomb, obtenue en faisant réagir, à une douce température, l'acide acétique sur un excès de litharge.

L'acide carbonique enlève à l'acétate tribasique deux équivalents d'oxyde de plomb pour former un hydrocarbonate et il reste de l'acétate neutre de plomb en dissolution. La céruse, séparée par décantation, n'a besoin que d'être lavée et séchée. Quant à la dissolution, il suffit de la mettre en digestion avec une nouvelle quantité de litharge pour reproduire l'acétate tribasique qui sert à une nouvelle préparation; on ajoute chaque fois un peu d'acide acétique correspondant à celui qui a été perdu dans les manipulations.

L'acide acétique provient de la distillation du bois ; quant à l'acide carbonique, il est produit par la combustion du charbon ou bien il provient de fours à chaux destinés à faire de la chaux vive.

Pour obtenir un produit de grande valeur, il convient d'opérer les précipitations en liqueur concentrée de façon à n'avoir que trois équivalents d'oxyde de plomb pour deux d'acide carbonique.

En Angleterre, on simplifie les opérations. On mélange environ 100 parties de litharge finement pulvérisée avec de l'eau et 1 partie d'acétate de plomb, de façon à former une pâte. On remue constamment la masse pendant qu'on y fait arriver un courant d'acide carbonique provenant de la combustion du charbon. Quand la matière, après quelques jours, n'absorbe plus d'acide carbonique, on la broie en présence de l'eau et on la soumet à la lévigation. Dans ces conditions, l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre contenus dans la litharge passent à l'état d'acétates de fer et de cuivre. Il paraît évident que dans ce procédé la litharge ne se transforme en hydrocarbonates que par des réactions successives, formation d'acétates basiques, puis décomposition de ces acétates.

Procédé hollandais. — Dans ce procédé, qui a reçu diverses modifications et qui doit être fort ancien, on transforme le plomb en hydrocarbonate en produisant l'attaque de ce métal par l'acide acétique en présence de l'air et décomposant les acétates formés sous l'influence de l'acide carbonique se dégageant dans diverses fermentations.

Dans des pots de terre vernissés à l'intérieur, on introduit une couche de

vinaigre de bois ou d'un liquide quelconque de peu de valeur renfermant de l'acide acétique. Au-dessus on met soit des spirales de plomb, soit des grilles de plomb, de façon qu'elles ne se touchent pas et qu'elles ne soient pas en contact avec le liquide acide. Les pots sont recouverts avec une lame de plomb, de façon à ne pas entraver la circulation des gaz à l'intérieur. Les pots ainsi préparés sont placés, les uns à côté des autres, dans une couche de fumier, ou mieux, de tannée, garnissant de grandes chambres en maçonnerie. On les superpose par rangées jusqu'à une hauteur de 5 à 6 mètres, en les séparant par des madriers supportant des planches, de façon à laisser à l'air une libre circulation dans l'intérieur. L'acide acétique se vaporise lentement dans l'air, le plomb est attaqué et se transforme en acétates basiques. Le fumier ou la tannée, en fermentant, produisent une élévation de température, et par conséquent accélèrent la formation de l'acétate. L'acide carbonique qui se forme pendant la fermentation intervient pour donner naissance à de l'hydrocarbonate et de l'acétate neutre. Ce dernier sel réagit sur les couches plus profondes et l'attaque continue. Au bout de deux à trois mois, le plomb est transformé presque totalement. On détache mécaniquement la céruse de plomb qui reste, on la pulvérise, on la lave et on la sèche. La céruse obtenue avec le fumier est moins blanche que celle qui s'obtient avec la tannée, à cause de la formation de sulfure de plomb sous l'influence des composés sulfurés qui se produisent pendant la fermentation du fumier. En tout cas, la céruse obtenue ainsi est recherchée à cause de son opacité.

On prépare encore du blanc de plomb par l'action directe, sur le plomb très divisé, de l'acide carbonique en présence de l'air, ou en décomposant le chlorure de plomb par la craie en présence de l'acide carbonique de l'air. Mais les matières ainsi obtenues paraissent moins bien convenir que celles préparées par les procédés précédents.

La céruse est une matière blanche, terreuse, très pesante. Elle est, en général, formée de petits grains plus ou moins cristallins et transparents, dont la grosseur varie avec le mode de préparation. Elle se dissout un peu dans l'eau, même chargée d'acide carbonique. Chauffée, elle perd son eau vers 155 degrés, puis de l'acide carbonique vers la température de 190 degrés. Elle se dissout avec effervescence dans les acides et, quand elle est pure, elle ne doit pas laisser de résidu quand on la traite par l'acide azotique. On la falsifie souvent avec les carbonates ou les sulfates de chaux ou de baryte.

Sa composition ne paraît pas constante. Souvent elle renferme plus de base que ne l'indique la formule, d'autres fois elle semble renfermer du carbonate neutre.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.				
—	—	Hochstetter.	Mulder.		Phillips.	
PbO	86,32	86,26	86,45	86,12	86,44	86,19
CO^2....	11,35	11,50	11,53	12,06	11,60	11,56
HO	2,33	2,14	2,14	1,88	2,15	2,28

HYDROCÉRUSITE, PbO,CO^2,PbO,HO.

Ce minerai très rare a été signalé par Nordenskiold (*Gerl. Fören. Forhand.*, 1877, t. III, p. 376) sur du plomb natif des mines de Langbau (Suède), puis par Lacroix (*Bull. Soc. min.*, t. VIII, p. 35) dans les mines de Wanlockhead (Écosse) ; on n'en a pas fait d'analyse. Bourgeois (*Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 83) a reproduit ce minerai, comme il avait reproduit la cérusite; mais il a pu l'obtenir pur en employant un mélange de sous-acétates de plomb et d'urée chauffés vers 150 degrés, en tubes scellés, au lieu d'employer de l'acétate neutre.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Bourgeois).		
PbO....	86,3	86,7	86,5	86,2
CO^2....	11,3	11,5	11,5	»
HO.....	2,3	2,8	2,5	»

Ce corps paraît, d'après Bourgeois, faire partie d'un certain nombre de céruses artificiellement obtenues, auxquelles il communiquerait quelques-unes des qualités qui les font rechercher. A chaud, le sous-acétate de plomb, traité par un courant d'acide carbonique, fournit des cristaux très nets d'hydrocérusite.

CARBONATE DOUBLE DE PLOMB ET DE SOUDE, $NaO,CO^2,4(PbO,CO^2)$.

Berzelius, en précipitant l'azotate de plomb par le carbonate de soude en excès et faisant bouillir le mélange, a obtenu un corps qui, séché à 160 degrés, puis calciné, a perdu 15,18 pour 100 d'acide carbonique. La formule indiquée exigerait 14,99 pour 100.

CARBONATE DOUBLE DE PLOMB ET DE CHAUX.

Ce corps est isomorphe avec le carbonate de chaux (spath d'Islande) et se trouve dans la nature. Il renferme environ 92,2 de carbonate de chaux et 7,8 de carbonate de plomb avec des traces de fer.

COMBINAISON DE CHLORURE ET DE CARBONATE DE PLOMB, $PbCl,PbOCO^2$.

Ce corps existe à l'état naturel et est connu sous le nom de *Phosgénite.* Il est incolore ou légèrement jaunâtre et translucide. L'eau le décompose en lui enlevant le chlorure qu'il renferme.

On l'obtient en faisant bouillir en présence de l'eau un mélange de carbonate et de chlorure de plomb, celui-ci pouvant être employé en excès. La combinai-

son des deux corps se fait et l'on obtient une poudre blanche, lourde, facilement fusible et qui se décompose par l'action de la chaleur. Il y a dégagement d'acide carbonique et il reste de l'oxychlorure de plomb (PbCl,PbO).

Analyses du composé naturel.

	Calculé.	Trouvé. Klaproth.	Trouvé. Rammelsberg.
PbCl.....	51,01	53,5	50,93
PbO,CO^2..	48,99	48,4	48,45

L'analyse du composé artificiel donne des chiffres correspondant à la formule indiquée.

IODOCARBONATE DE PLOMB, $PbI + PbOCO^2$.

Poggiale et Filhol ont constaté qu'en faisant bouillir de l'iodure de plomb avec du carbonate de plomb, il se produit absorption de l'iodure par le carbonate. Quand le précipité n'absorbe plus d'iodure, on a le corps de formule indiquée. C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau.

BROMOCARBONATE DE PLOMB, $PbBr,PbO,CO^2$.

Ce corps, analogue aux précédents, s'obtient quand on fait bouillir un mélange de bromure et de carbonate de plomb dans le rapport des poids atomiques. Il se produit une poudre insoluble dans l'eau, fusible et laissant dégager de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur.

CARBONATE ET BIOXYDE DE PLOMB.

Vauquelin (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XLII, p. 83) a analysé un minerai naturel formé d'une association de carbonate de plomb et de bioxyde de plomb mélangé à du fer et de l'arsenic oxydés.

BORATE DE PLOMB.

Faraday (*Ann. de Pogg.*, t. XVIII, p. 361) a fait voir qu'on obtient de véritables verres par la fusion de l'acide borique en présence de l'oxyde de plomb.

En fondant 112 parties d'oxyde de plomb avec 24 parties d'acide borique, il a obtenu un verre jaune, très mou, de densité égale à 6,4, qui se ramollit même sous l'huile bouillante, et qui jouit de la propriété d'être un isolant parfait. En employant 48 parties d'acide borique, le verre se montre moins coloré et beaucoup plus dur. Avec 72 parties d'acide borique, il se produit un verre presque incolore, aussi dur que le flint, mais beaucoup plus fragile.

BORATE NEUTRE, PbO,BoO^3,HO.

Ce sel a été obtenu par Hérapath (*Phil. Mag.* [3], t. XXXIV, p. 375) en précipitant un sel neutre de plomb par une dissolution de borax et faisant digérer le produit obtenu avec une solution concentrée d'ammoniaque. Il paraît se former aussi par la précipitation incomplète d'une dissolution d'acétate basique de plomb par du borax, ou par l'action de l'ammoniaque sur les borates acides dissous dans les acides. D'après Rose, il se forme facilement aussi quand on mélange des solutions concentrées d'azotate de plomb et de borax et qu'on lave fortement le précipité obtenu.

C'est une poudre blanche, lourde, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble en présence de l'acide nitrique même étendu. L'acide acétique bouillant le dissout également et les solutions obtenues régénèrent le sel primitif en présence d'ammoniaque en excès. Il commence à perdre de l'eau vers 120 degrés et devient anhydre vers 260 degrés sans qu'il cesse d'être blanc. Il fond en un verre presque incolore, mais ce verre est moins dur que le flint. L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, la potasse, la soude, le décomposent.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Hérapath).
PbO............	71,70	71,66
BoO^3...........	22,51	21,83
HO........... ..	5,79	6,51

BORATES ACIDES.

1° $2PbO,3BoO^3,4HO$.

Ce sel a été obtenu par Hérapath en précipitant à la température de l'ébullition un sel de plomb par du borax en grand excès. Il se produit une poudre blanche perdant entre 180 et 200 degrés deux équivalents d'eau. Il fond en un verre de densité égale à 5,23 et d'une dureté presque égale à celle du flint.

Analyse du produit séché à 100 *degrés.*

	Calculé.	Trouvé (Hérapath).
PbO............	61,00	62,31
BoO^3...........	28,85	28,29
HO.............	9,90	9,40

2° $PbO,2BoO^3,4HO$.

Ce sel s'obtient en faisant bouillir l'un des sels précédents encore humides avec une solution concentrée d'acide borique. C'est une poudre amorphe assez

légère, perdant entre 200 et 230 degrés trois équivalents d'eau ; il fond en un verre bulleux, un peu plus dur que le flint.

Analyse du produit séché à 100 degrés.

	Calculé.	Trouvé (Hérapath).
PbO	51,26	52,25
BoO^3	32,19	31,81
HO	16,55	15,94

D'après Soubeyran (*Journ. de pharm.*, t. XI, p. 31), ce borate se produirait aussi quand on précipite les sels de plomb par du borax en excès.

Tunnermann (*Karst. Arch.*, t. XX, p. 8) aurait obtenu le sel $3\,PbO,4\,BoO^3$ dans les mêmes conditions. En présence d'acide borique en quantité telle que la liqueur soit légèrement acide, il aurait obtenu le sel $3\,PbO,8\,BoO^3$.

BORATES BASIQUES.

Henri Rose (*Ann. de Pogg.*, t. LXXXVII, p. 470) a obtenu un certain nombre de borates basiques de plomb.

En mélangeant des dissolutions faites à équivalents égaux de borate neutre de soude et d'azotate de plomb, il a obtenu, à froid, un précipité ayant la formule $4\,PbO,3\,BoO^3,3\,HO$, qui, lavé avec de l'eau froide, a laissé le composé $2\,PbO,BoO^3,2\,HO$. La précipitation à chaud lui a donné le même corps avant le lavage; après lavage à l'eau chaude, il restait le corps $8\,PbO,3\,BoO^3,8\,HO$.

Une dissolution froide et étendue de borax en présence de l'azotate de plomb lui a fourni le corps $9\,PbO,5\,BoO^3,9\,HO$; une solution concentrée et chaude, le corps $6\,PbO,5\,BoO^3,6\,HO$. Ce dernier corps lavé à l'eau chaude a laissé le composé $4\,PbO,3\,BoO^3,4\,HO$. Une solution chaude et étendue lui a fourni le corps $2\,PbO,BoO^3,2\,HO$.

COMBINAISON DE BORATE ET DE CHLORURE DE PLOMB, $PbO,BoO^3,PbCl,HO$.

Ce corps se produit à l'état d'un précipité cristallin formé de fines aiguilles quand on mélange des solutions bouillantes et concentrées de borax et de chlorure de plomb. On peut le laver à l'eau tiède. L'eau froide ne le décompose pas : l'eau bouillante le détruit lentement. Il est insoluble dans l'alcool. L'acide nitrique le détruit en mettant du chlorure de plomb en liberté. Il perd son eau vers 200 degrés. Il fond au rouge sombre en une masse jaunâtre, qui devient blanche et presque translucide par refroidissement. Chauffé au chalumeau sur du charbon ou sur du platine, il donne une masse qui se fonce en couleur, qui s'épaissit comme le soufre fondu. Par refroidissement on obtient une masse opaque, jaune pâle, friable, cristalline, ressemblant assez à l'acide molybdique fondu.



Analyse de la matière séchée en présence de l'acide sulfurique.

	Calculé.	Trouvé (Hérapath).
Pb	72,45	70,28
$BoO^3 + O$	10,79	14,62
Cl	13,17	12,05
HO	3,59	3,05

BORATE ET AZOTATE DE PLOMB.

Hérapath, en dissolvant les borates de plomb dans l'acide nitrique de concentration moyenne, a obtenu des liqueurs qui, évaporées jusqu'à formation d'une croûte cristalline, donnent des cristaux auxquels l'auteur assigne la formule :

$$PbO,BoO^3 + PbO,AzO^5 + nHO.$$

PLOMB ET SILICIUM.

Berzelius a obtenu par la fusion au chalumeau un alliage de plomb et de silicium. Winkler n'est arrivé à allier le silicium au plomb ni par la fusion de ces deux corps soit dans un courant d'hydrogène, soit sous une couche de cryolithe.

SILICATE DE PLOMB.

La silice dialysée donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc. Ce corps se forme encore quand on traite par l'ammoniaque l'hydrofluosilicate de plomb.

Un mélange de minium et de silice pure donne par fusion un verre jaunâtre; suivant la nature des corps employés et les procédés de chauffe, on obtient des échantillons de densité, de couleur et de pouvoir réfringents différents.

La présence d'alcali facilite la formation du verre et fait varier ses qualités physiques et optiques. Le cristal si connu en verrerie renferme de l'oxyde de plomb.

La présence de ce corps dans les verres facilite la fusion de ceux-ci. Les récipients en terre ou en verre sont facilement transpercés en présence de l'oxyde de plomb. On sait qu'il n'est même pas possible de décomposer l'azotate de plomb dans des cornues en verre sans risquer de fondre ces récipients. Avec un peu de plomb les verres sont blancs, avec un excès ils deviennent jaunes.

Faraday a obtenu des verres spéciaux en faisant fondre des mélanges de silice, d'acide borique et d'oxyde de plomb.

Les silicates alcalins dissous dans l'eau dissolvent surtout à chaud de l'oxyde de plomb. Il se produit une matière gélatineuse qui se dessèche à l'air en une masse opalescente.

L'oxyde de plomb fondu avec divers silicates donne des verres. Ainsi Berthier a obtenu les deux composés suivants avec la zircone :

$$2PbO,ZrO^2,SiO^2 ;$$
$$PbO,ZrO^2,SiO^2.$$

FLUOSILICATE DE PLOMB.

Berzelius, en attaquant l'oxyde de plomb par l'acide hydrofluosilicique, avait obtenu une liqueur qu'il n'avait pu faire cristalliser et qui évaporée avait laissé une masse gommeuse, soluble à nouveau dans l'eau.

Marignac (*Ann. des mines* [5], t. XV, p. 251) a obtenu des solutions qui restaient très facilement sursaturées, mais avec des solutions convenablement concentrées il est arrivé à faire cristalliser nettement deux hydrates. Il a entrevu une troisième espèce de cristaux qu'il n'a pu isoler.

a. $PbFl,SiFl^2,2HO$. — Ces cristaux appartiennent au système monoclinique. Ils attirent l'humidité. Chauffés, ils perdent leur eau et laissent du fluorure de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Marignac).
Pb	53,77	53,33
Si	7,27	6,30
Fl	29,61	28,86
HO	9,35	»

b. $PbFl,SiFl^2,4HO$. — Ce sel se présente sous la forme d'assez gros cristaux appartenant aussi au système monoclinique. Il fond au-dessus de 100 degrés et perd de l'eau et du fluorure de silicium. Il reste du fluorure de plomb en proportion correspondante à la formule indiquée.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Marignac).
Pb	49,71	48,67
Si	6,65	5,64
Fl	27,08	28,38
HO	17,10	»

VERRES DE THALLIUM.

Lamy a obtenu des verres très denses et de réfringence considérable en faisant fondre des mélanges de sable, de minium et de sels de thallium. Les qualités des verres obtenus varient avec les mélanges employés. La transparence de ces verres change aussi avec les sels de thallium dont on se sert. Le carbonate de thallium donne des verres colorés en jaune. Cette coloration est due à la présence de sous-oxyde de thallium. Le sulfate de thallium donne des verres incolores. La densité des échantillons obtenus varie de 4,231 à 5,625 et leur indice de réfraction, pour la lumière du sodium, entre 1,71 et 1,945.

COMPOSÉS DU PLOMB ET DU CHROME.

C'est dans une combinaison de plomb et de chrome, le *plomb rouge de Sibérie*, ou chromate de plomb naturel, que Vauquelin a découvert le chrome.

Le sesquioxyde de chrome peut se combiner avec l'oxyde de plomb et donner le corps PbO,Cr^2O^3, précipité vert que les alcalis dissolvent (Chancel).

Les composés les plus intéressants sont les chromates.

1° *Chromate basique*, $2\,PbO,CrO^3$.

Ce corps, désigné sous le nom de rouge de chrome, s'obtient de différentes façons et sa coloration varie avec son mode de préparation.

Ainsi, Liebig et Woehler ont indiqué une méthode qui permet de l'obtenir avec une couleur aussi vive que celle du cinabre. On projette peu à peu du chromate neutre de plomb dans de l'azotate de potasse fondu à la plus basse température possible. L'acide nitrique se dégage, et l'on arrête l'opération avant que tout le nitre soit décomposé. On laisse reposer: le chromate de plomb tombe au fond. On décante la masse saline fondue, on laisse refroidir et on lave aussi rapidement que possible. Cette matière est employée comme matière colorante. Il faut avoir soin de ne pas trop élever la température pendant la réaction; sinon, la coloration du produit changerait et tirerait sur le brun.

On obtient un produit de même coloration, en faisant chauffer le chromate neutre avec des alcalis en solution très étendue et avec du carbonate ou de l'oxyde de plomb en présence de l'eau. Le chromate de plomb récemment précipité en présence du chromate neutre de potasse donne naissance à du bicarbonate de potasse et à du chromate basique de plomb.

Le chromate neutre de potasse bouilli avec de l'oxyde de plomb donne également du bichromate de potasse et du chromate basique de plomb.

On obtient encore ce sous-chromate sous la forme d'un précipité d'une belle couleur rouge en versant une dissolution de nitrate de plomb dans du chromate de potasse mélangé à un excès d'alcali.

Badams (*Ann. de pharm.*, t. XXV, p. 303) a analysé le produit qu'il a obtenu sous la forme d'une poudre rouge écarlate en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec du chromate neutre de plomb, produit auquel l'acide acétique a enlevé la moitié de l'oxyde de plomb qu'il renfermait. Voici les nombres fournis par ses analyses :

	Calculé.	Trouvé (Badams).
PbO............	84,66	80,98
CrO^3............	18,34	19,02

Il semblerait donc que le produit analysé est loin d'avoir été obtenu pur.

2° *Composé* $3 PbO, CrO^5$.

Ce corps paraît exister à l'état naturel : on a désigné sous le nom de *Mélanochroïte* un corps analysé par Hermann (*Ann. de Pogg.*, t. XXVIII, p. 102) et ayant donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé (Hermann).
PbO.............	76,95	76,69
CrO^3............	23,05	23,31

Ce corps paraît se produire par le mélange de nitrate de plomb et de chromate de potasse ou en chauffant fortement du chlorure de plomb avec du chromate de potasse.

CHROMATE NEUTRE DE PLOMB, PbO, CrO^3.

Ce corps à l'état naturel est le *Plomb rouge de Sibérie* dans lequel Vauquelin a trouvé le chrome.

On l'obtient cristallisé en faisant chauffer un mélange de chlorure de plomb et de chromate neutre de potasse avec certaines précautions. Manross indique les suivantes : quand le fourneau a été bien chauffé, on le laisse refroidir jusqu'au rouge sombre et l'on y introduit seulement alors le mélange renfermé dans un creuset. On a soin de produire, en bouchant les ouvertures, un refroidissement lent de la matière. L'excès de chlorure de plomb est enlevé avec de l'eau.

La diffusion lente d'un sel soluble de plomb dans un chromate alcalin le donne également à l'état cristallisé.

On l'obtient à l'état amorphe par double décomposition, en liqueurs autant que possible neutres, d'un sel de plomb soluble et de chromates solubles. L'acidité des liqueurs par l'acide chromique n'empêche pas la réaction. Même le carbonate de plomb est attaqué par les solutions solubles de chromates et donne ce sel.

La coloration rouge du produit augmente quand on fait chauffer les liqueurs.

La fusion de l'oxyde de plomb avec l'oxyde de chrome donne naissance à du chromate de plomb.

Le bioxyde de plomb chauffé, en solution alcaline, avec le sesquioxyde de chrome donne du chromate de plomb.

Le produit obtenu varie comme coloration avec les conditions de sa production. En présence d'un excès de base il devient rouge par suite de la formation de sous-chromate.

Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans les acides. Ses solutions acides, en présence de corps réducteurs, sont réduites. Ainsi un mélange de ce corps, d'acide chlorhydrique et d'alcool donne naissance à du chlorure de plomb et à du sesquichlorure de chrome avec production d'aldéhyde et de chloréthyle.

Chauffé, il fond, dégage de l'oxygène et laisse un résidu, mélange de sesquioxyde de chrome et de sous-chromate de plomb d'après la formule : $4PbO,CrO^3 = 2(2PbO,CrO^3) + Cr^2O^3 + 3O$.

Le résidu obtenu paraît être une véritable combinaison incapable de reprendre de l'oxygène sous l'influence de la chaleur. L'hydrogène le réduit en un mélange de plomb et de sesquioxyde de chrome capable d'absorber de nouveau de l'oxygène en donnant un corps de composition analogue avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le charbon donne également à haute température un mélange de plomb et de sesquioxyde de chrome.

Le carbonate de potasse le transforme à l'ébullition en chromate basique et même en carbonate de plomb insoluble, pendant qu'il se produit une liqueur renfermant un mélange assez complexe d'acide chromique, d'alcali et d'oxyde de plomb, mélange non étudié.

Les solutions alcalines l'attaquent; il se produit du sous-chromate soluble dans un excès de réactif.

L'acide sulfurique donne avec lui du sulfate de plomb et de l'acide chromique à la condition d'être employé en grand excès.

L'acide chlorhydrique donne avec lui les réactions des chromates, chlore, chlorure de plomb et sesquichlorure de chrome. Il ne semble pas se produire de chlorochromate.

Il semble exister quelques sels doubles de chromate de plomb et de différents acides.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
		Berzelius.	Manross.
PbO	69	68,15	67,24
CrO^3	31	31,85	32,76

ANTIMONITE DE PLOMB.

Les solutions d'oxyde de plomb dans les alcalis donnent avec les sels de trioxyde d'antimoine un précipité, dont la composition ne paraît pas nettement établie.

ANTIMONIATES DE PLOMB.

On trouve dans la nature des rognons de nature amorphe renfermant du plomb, de l'antimoine, de couleur variable (blanche, grise, jaunâtre, brunâtre, etc.). Voici les analyses d'un échantillon de Sibérie faites par Hermann :

PbO	61,38
SbO^5	31,71
HO	6,46

Cette analyse correspondrait à peu près à la formule :

$$3PbO,SbO^5,4HO.$$

Heddle a analysé un échantillon trouvé dans le Cornwal et a trouvé :

PbO	46,86
SbO^5	42,33
HO	11,75

Ce qui donnerait comme composition approchée :

$$3PbO,2SbO^5,10HO.$$

Quand on a attaqué le plomb antimonié par l'acide azotique, ou mieux qu'on précipite l'azotate de plomb par de l'antimoniate de potasse, il se produit une matière blanche, caséeuse, infusible, insoluble dans l'eau, réductible en antimoniure de plomb.

JAUNE DE NAPLES.

Un fait qui donne quelque importance à ces antimoniates, c'est la fabrication depuis longtemps pratiquée d'une couleur jaune, dite *jaune de Naples*, dont la composition paraît être celle d'un antimoniate de plomb, mais dont la valeur

dépend de son mode d'obtention. Différentes formules ont été proposées et adoptées. En voici quelques-unes :

Anciennement on faisait chauffer ensemble :

1° Blanc de céruse	10	parties.
Antimoine diaphorétique	3	—
Sel ammoniac	1	—
Alun ou potasse (potasse du commerce).	1	—

2° Plomb	24	—
Sulfure gris d'antimoine	16	—
Sel ammoniac	1	—
Sel marin	1	—

Un procédé qui paraît donner de bons résultats est le suivant :

On fait un mélange intime de 2 parties de nitrate de plomb, de 1 partie d'émétique et de 4 parties de sel marin et l'on fait fondre le tout au creuset de terre, de façon à se tenir au point de fusion de la masse. On maintient la fusion pendant environ deux heures. Quand la matière est refroidie, on la lessive à l'eau. La poudre restante est ainsi finement divisée, tandis que, si l'on avait chauffé trop, on aurait obtenu une masse dure, difficile à diviser.

L'emploi d'un mélange de l'alliage de caractères d'imprimerie finement pulvérisé, de nitre et de sel marin, ne donne pas un produit aussi beau que le produit précédent, mais la matière première est moins coûteuse.

STANNATES DE PLOMB.

Ces combinaisons n'ont guère été étudiées : Moberg a constaté que la solution dans la potasse de l'acide stannique donne avec les sels de plomb un précipité qui ne paraît pas insoluble dans l'eau.

Un alliage de plomb et d'antimoine est très oxydable à température élevée et beaucoup plus facilement combustible que chacun des métaux pris séparément.

Un alliage de 1 partie d'étain avec 4 ou 5 parties de plomb brûle au rouge comme du charbon et continue à brûler lentement avec formation d'excroissances. La présence du platine dans l'alliage semble diminuer la combustibilité; l'or ne paraît exercer aucune influence. Le produit de la combustion est d'ailleurs fusible à température plus élevée ; avec la silice il produit un émail.

ARSÉNITES DE PLOMB.

L'acide arsénieux forme avec l'oxyde de plomb différents sels, parmi lesquels un sel neutre et des sels basiques.

1° ARSÉNITE TRIBASIQUE, $3PbO,AsO^3$.

Ce sel s'obtient soit en précipitant une solution alcaline d'oxyde de plomb avec un arsénite alcalin, soit en traitant l'acétate tribasique de plomb par de l'acide arsénieux dissous dans de l'eau bouillante, ou par une dissolution d'arsénite de potasse acide.

C'est une poudre blanche, qui noircit rapidement à la lumière. Elle est insoluble dans l'eau. L'acide azotique et l'acide acétique la dissolvent. L'eau bouillante lui enlève de l'acide arsénieux.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Streng).
PbO............	77,17	75,53
AsO^3...........	22,83	21,25

N. B. La matière analysée par Streng contenait de l'eau et de l'acide antimonieux.

2° ARSÉNITE BIBASIQUE, $2PbO,AsO^3$.

On obtient ce sel en précipitant l'acétate de plomb par une dissolution d'acide arsénieux dans l'ammoniaque, l'ammoniaque étant en excès, ou par

une dissolution d'arsénite basique de potasse. Ce corps se produit encore quand on fait passer un courant d'acide arsénieux sur de l'oxyde de plomb chauffé.

Le produit obtenu par voie humide est une poudre blanche, contenant de l'eau qu'il perd par la calcination. Il se transforme par fusion, en une matière vitreuse jaunâtre. Le produit obtenu par voie sèche constitue un verre facilement fusible, mais ne perdant rien à la calcination. Cet arsénite de plomb ne se dissout ni dans l'ammoniaque ni dans les sels ammoniacaux.

Analyse de la matière fondue.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO	69,26	68,7
AzO^3	30,74	31,3

ARSÉNITE NEUTRE DE PLOMB, PbO,AsO^3.

Ce corps s'obtient quand on traite un sel neutre de plomb par un arsénite neutre, soit par la dissolution de l'acide arsénieux dans de l'ammoniaque bouillante, soit par l'arsénite de potasse. Il se produit avec les liqueurs concentrées un précipité blanc, avec des dissolutions étendues un précipité cristallin, formé d'amas de prismes entrelacés, de façon à former des sphères. Ce sel s'obtient encore par l'action d'une solution d'acide arsénieux saturé à l'ébullition sur les sels neutres de plomb. Ce sel fond en un verre jaunâtre en perdant de l'eau et de l'acide arsénieux. Il est peu soluble dans l'eau.

Analyse de la matière fondue.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO	53	52,64
AzO^3	47	47,36

ARSÉNIATES DE PLOMB.

ARSÉNIATE TRIBASIQUE, $3PbO,AsO^5$.

Ce sel s'obtient en traitant l'arséniate bibasique ou l'arséniate neutre par un excès d'ammoniaque. On l'obtient encore en précipitant l'acétate neutre de plomb par l'arséniate neutre de soude : il se produit dans cette réaction de l'acide acétique libre. Un sel neutre de plomb traité par l'arséniate de soude en excès paraît fournir le même produit, l'arséniate de soude se convertissant partiellement en arséniate acide. Si l'on employait l'acétate de plomb en excès, il se produirait des sels basiques de plomb : à équivalents égaux d'arséniate de soude et d'acétate de plomb, il se produit encore l'arséniate tribasique de plomb.

L'arséniate tribasique de plomb est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. Quand on le chauffe, il devient jaunâtre; par le refroidissement il reprend sa couleur. Il est fusible.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Berzelius.	Graham.
PbO...	74,42	74,75	74,33
AsO^5...	25,58	25,25	25,67

ARSÉNIATE BIBASIQUE DE PLOMB, $2PbO,AsO^5$.

Ce sel se produit quand on fait agir l'acide arsénique en présence de l'air sur le plomb métallique. Il se produit encore quand on précipite un sel de plomb à acide fort (chlorure, azotate, etc.) par l'arséniate bibasique de soude, de potasse ou d'ammoniaque. Ce corps insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique perd facilement son eau d'hydratation. Quand on le chauffe, il entre en fusion plus facilement que le corps précédent.

Quand on traite ce corps par de l'ammoniaque, il donne le composé tribasique.

Analyse de l'arséniate anhydre.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Berzelius.	Thénard.
PbO	65,98	65,86	64,3
AzO^5....	34,02	34,14	35,7

Les analyses de l'hydrate données par Chenevix et Salkowski ne paraissent pas correspondre à un composé bien défini.

L'étude de ces arsénites et arséniates semble devoir être reprise.

CHLOROARSÉNIATE DE PLOMB.

On sait les analogies de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique. Cette analogie ressort surtout de l'existence de chlorophosphates ou apatites semblables aux chloroarséniates. On a reproduit divers composés ne différant que par la substitution de l'acide arsénique à l'acide phosphorique. Des composés semblables existent dans la nature. Le chloroarséniate de plomb, en particulier, est désigné sous le nom de *Mimétésite*, isomorphe du chlorophosphate ou *Pyromorphite*.

On trouve des combinaisons intermédiaires dans lesquelles l'acide arsénique remplace isomorphiquement l'acide phosphorique.

Lechartier (*Compt. rend.*, t. LXV, p. 174) a obtenu du chloroarséniate de plomb en ajoutant à du chlorure de plomb en fusion de l'arséniate de plomb.

COMBINAISONS D'OXYDE DE PLOMB ET D'AZOTE.

Bley (*Journ. prakt. Chem.*, t. XXXIX, p. 23 et t. L, p. 380) regarde le produit jaune que l'on obtient en calcinant doucement le nitrate de plomb dans un petit creuset de porcelaine, à l'abri de l'air, comme un azotoxyde de plomb mélangé à de l'oxyde de plomb et à du minium. Ce corps dégagerait à haute température de l'azote et donnerait également naissance au dégagement de ce gaz en présence de l'acide acétique ou de l'acide azotique.

Stammer (*Ann. de pharm.*, t. VII, p. 296) considère le résidu ainsi obtenu comme un mélange de protoxyde de plomb et de minium.

NITRITES DE PLOMB.

1° $4PbO,AzO^3,HO$.

Ce sel a été étudié par *Berzelius*, *Chevreul*, *Péligot*, *Bromeis*.

Il s'obtient quand on fait chauffer pendant environ douze heures dans un ballon à long col du nitrate de plomb (2 parties), du plomb métallique (3 parties) et de l'eau (100 parties), filtrant la liqueur obtenue et faisant cristalliser par refroidissement le sel obtenu.

La liqueur commence par se colorer en jaune, par suite de la formation du sel $4PbO,AzO^3,AzO^5,2HO$, puis se décolore et il y a formation de ce nitrite basique. Quand on ne fait pas assez durer l'opération, on obtient un précipité rouge, mélange de ce nitrate et du corps $7PbO,AzO^3,AzO^5,3HO$. Pendant l'opération il y a dégagement de bioxyde d'azote, surtout quand la température s'élève vers 80 degrés.

La réaction qui se produit semble être exprimée par la formule suivante:

$$n HO + 5PbO,AzO^5 + 11Pb = 4(4PbO,AzO^3,HO) + 2AzO^2 + (n-16)HO.$$

D'après cette formule, 100 parties de nitrate de plomb devraient attaquer 137,5 parties de plomb. C'est 135 que Chevreul a trouvé. Berzelius donne 127 parties.

2° $3PbO,AzO^3$.

Bromeis (*Ann. de pharm.*, t. LXXII, p. 50), en faisant bouillir le sel double d'azotite et d'azotate de plomb $7PbO,AzO^3,AzO^5,3HO$ pendant quelques heures avec du plomb métallique, a obtenu ce sel tantôt en cristaux rouge-brique, tantôt en cristaux verdâtres, tantôt avec des tons intermédiaires. Ces cristaux

renferment, comme l'a montré l'analyse, environ 1/2 pour 100 d'eau, quantité que l'auteur considère comme insignifiante.

Analyse.	Calculé.	Trouvé. (Cristaux rouges).	Trouvé. (Cristaux verdâtres).
PbO.....	82,80	89,43	89,43
Az.......	3,76	3,74	3,72
O........	6,44	6,14	6,39
Eau.....	»	0,69	0,46

3° $2PbO,AzO^3,HO$.

Ce sel a été obtenu par Bromeis en réduisant par le plomb le sel $4PbO,AzO^3,AzO^5$. Par refroidissement de la liqueur bouillante il se dépose sur le sel double de nitrate et de nitrite de plomb des aiguilles jaune doré.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Bromeis).
PbO............	12,60	82,46
Az..............	5,18	4,91
O...............	8,89	8,93
HO.............	3,33	3,70

Ce nitrite, obtenu par un refroidissement brusque de la liqueur, se présente sous la forme d'une poudre blanche. Souvent il est coloré en rose, en couleur chair pâle ou en brun verdâtre. Il est très peu soluble dans l'eau froide (1250 parties d'eau froide en dissolvent 1 partie), plus soluble dans l'eau bouillante (33 parties d'eau bouillante dissolvent environ 1 partie de ce sel).

Il est fortement alcalin, il ne s'altère pas quand il est sec. Quand on le chauffe, il commence déjà à perdre une portion de son acide à 100 degrés; au rouge il est totalement décomposé sans fusion.

L'acide carbonique précipite de ce sel dissous dans l'eau 63,4 pour 100 de l'oxyde qu'il contient. L'acide sulfurique étendu lui enlève aussi de son oxyde.

Ce sel se dissout dans l'acide nitrique ou l'acide acétique ajoutés par petites portions de façon à éviter toute élévation de température et il n'y a pas de dégagement gazeux.

Quand à la solution de ce sel dans l'acide acétique, on ajoute du bioxyde de plomb, et qu'on agite le mélange, il se forme un mélange de nitrate et d'acétate neutre.

Analyse.	Calculé.	Trouvé. Berzelius.	Trouvé. Chevreul.
PbO....	90,47	90,38	90,1
AzO^3....	7,71	7,74	9,9
HO.....	1,82	1,81	»

Les analyses de Péligot et de Bromeis donnent des résultats se rapprochant de la formule indiquée.

4° NITRITE NEUTRE, PbO,AzO^3,HO.

Chevreul et Péligot ont obtenu ce sel en dissolvant le sel $4PbO,AzO^3,HO$ dans de l'eau bouillante et faisant passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique. Les 3/4 de l'oxyde de plomb sont précipités et il reste une liqueur qu'il faut évaporer à l'air libre ou dans le vide, l'ébullition le décomposant. Chevreul a obtenu des lamelles jaunes, Péligot de longues aiguilles de la même couleur. Les matières obtenues par ces auteurs sont facilement solubles dans l'eau et peu stables.

Lang (*Jahr. Ber.*, 1862, p. 100) a préparé ce sel par double décomposition entre le chlorure de plomb et le nitrite d'argent. Par évaporation de la liqueur formée, il a obtenu des cristaux jaunes, stables à l'air, solubles dans l'eau, décomposables par l'eau bouillante et par la chaleur.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Lang).
PbO	70,36	69,94
AzO^3	23,96	23,34
HO	5,68	»

AZOTITES DOUBLES DE PLOMB ET DE POTASSE.

1° $PbO,AzO^3 + KO,AzO^3 + HO$.

Quand on ajoute de l'acétate de plomb à de l'azotite de potasse en excès, on obtient une liqueur jaune qui, par évaporation, fournit un léger dépôt d'azotate de plomb et donne naissance à des cristaux rhomboédriques de couleur orangée, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La liqueur aqueuse est neutre et donne un précipité blanc avec l'ammoniaque et le carbonate de potasse.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Lang).
PbO	45,79	45,40
KO	19,53	18,95
AzO^3	31,19	30,07
HO	3,69	3,76

2° $4(PbO,AzO^3),3(KO,AzO^3),3HO$.

Hampe décrit ce sel comme obtenu en versant de l'azotite de potasse dans une solution d'azotite ou d'acétate de plomb. Il se produit des aiguilles qui se forment dans la solution aqueuse et bouillante, en prismes à six pans monocliniques et de couleur orangée. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Hampe).
PbO	50,68	50,49
KO	16,05	16,16
AzO^3	30,20	»
HO	3,07	3,20

AZOTATES DE PLOMB.

1° AZOTATE HEXABASIQUE, $6PbO,AzO^5,HO$.

Ce sel s'obtient en précipitant de leur dissolution dans l'eau, au moyen de l'ammoniaque, l'un quelconque des autres azotates et faisant digérer le précipité avec de l'ammoniaque. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, peu soluble dans l'eau. Il perd son eau quand on le chauffe et devient jaune; par refroidissement, il redevient blanc. Par la calcination, il se décompose en oxygène, acide hypoazotique qui se dégagent et il reste de l'oxyde de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO	91,39	90,80
AzO^5	7,38	7,37
HO	1,23	1,83

2° AZOTATE TRIBASIQUE DE PLOMB, $3PbO,AzO^5$.

Ce sel paraît former plusieurs hydrates. Berzelius, en précipitant l'azotate neutre par l'ammoniaque en léger excès et faisant réagir le précipité avec de petites quantités d'azotate neutre ajoutées jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque eût à peu près disparu, a obtenu une poudre blanche, perdant facilement l'eau qu'elle contient, devenant jaune quand on la chauffe, et reprenant sa couleur blanche par le refroidissement. Ce corps se décompose par la chaleur et laisse un résidu d'oxyde de plomb. Il a la composition $6PbO,2AzO^5,3HO$.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO	83,21	82,98
AzO^5	13,43	13,52
HO	3,36	3,50

Löwe (*Analy. Zeitricht*, t. IV, p. 438) a obtenu deux hydrates différents : $6PbO,2AzO^5,HO$ et $6PbO,2AzO^5,2HO$, par l'action de l'azotate de potasse sur les acétates de plomb. Mais il faut dire que les résultats auxquels il est arrivé demanderaient à être vérifiés par des analyses précises et la définition exacte des conditions des expériences.

3° AZOTATE BIBASIQUE DE PLOMB, $2PbO,AzO^5,HO$.

Ce corps a été obtenu d'abord par Chevreul (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXXXIII, p. 70), qui le considère comme anhydre, en faisant réagir en pré-

sence de l'eau, de l'azotate de plomb neutre sur l'oxyde de plomb, suivant le rapport des équivalents. La solution obtenue est filtrée et mise à cristalliser.

Pelouze (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. IV, p. 102) a obtenu le même sel en faisant bouillir de l'azotate de plomb avec du carbonate de plomb. Il y a dégagement abondant d'acide carbonique; la solution bouillante est filtrée et, par refroidissement, le sel cristallise.

Berzelius a obtenu le même sel, mais, d'après lui, anhydre, en traitant l'azotate de plomb par une quantité insuffisante d'ammoniaque pour obtenir la précipitation totale du sel hexabasique ou tribasique.

Ce sel se forme encore en faisant bouillir l'azotate de plomb avec de l'oxyde de zinc, filtrant la liqueur et laissant cristalliser.

En traitant l'azotate de potasse ou l'azotate de plomb par l'acétate bibasique de plomb, on obtient un précipité qui, redissous dans l'eau bouillante, donne par refroidissement de sa solution le même sel.

Ditte a obtenu ce sel en abandonnant dans l'eau pure, pendant plusieurs mois, le précipité formé par l'ammoniaque en excès avec l'azotate neutre de plomb. Il se présente sous la forme de petits octaèdres brillants.

Ce sel se produit encore, d'après N. de Lorenz, en faisant bouillir peu de temps équivalents égaux de plomb et de nitrate de plomb avec de l'eau.

Ce sel est cristallisé : il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude. L'acide carbonique lui enlève la moitié de l'oxyde de plomb qu'il renferme. Il ne perd son eau que lentement entre 160 et 190 degrés; vers 200 degrés, il jaunit et émet des vapeurs rutilantes en abandonnant du minium qui est décomposé à une température supérieure.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.		
—	—	Chevreul.	Berzelius.	Pelouze.
PbO.........	77,97	80,14	80,5	78,0
AzO^5.........	18,88	19,86	19,5	19,0
HO..........	3,15	»	»	3,1

Chevreul et Berzelius considéraient le sel comme anhydre.

AZOTATE DE PLOMB NEUTRE, PbO,AzO^5.

Pour préparer ce sel absolument pur, Stas (*Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* [2], t. X, p. 299) recommande d'attaquer le plomb pur par de l'acide nitrique pur et concentré. Il se produit de cette façon un précipité cristallin très fin, peu soluble dans l'acide nitrique. Ce corps est desséché, traité à nouveau par l'acide nitrique, redesséché et ainsi de suite jusqu'à ce que la matière chauffée entre 140 et 155 degrés conserve un poids constant. On évite ainsi la production de sels basiques ou d'un sel abandonnant des vapeurs acides sous l'action de la chaleur.

D'habitude on prépare ce sel pour le commerce, en attaquant l'oxyde de plomb par l'acide nitrique et faisant cristalliser le sel. L'attaque du plomb

par l'acide nitrique se fait, mais il y a production d'abondantes fumées nitreuses.

Par cristallisation à l'air libre et à froid de la solution aqueuse de ce sel, on obtient des cristaux transparents; par refroidissement de la liqueur saturée à chaud, il se forme des cristaux opaques comme aussi par évaporation à chaud de cette solution. Les solutions fortement acides par l'acide nitrique donnent les cristallisations les plus belles; les cristaux sont beaux et, en général, translucides. Les solutions neutres donnent le plus souvent des cristaux laiteux.

Le nitrate de plomb neutre est très stable à l'air. Il se dissout dans l'eau en produisant un abaissement de température notable. Sa solubilité augmente avec la température. Cette solubilité a été déterminée par un grand nombre d'auteurs (Karsten, Kopp, Authon, Kremers, Michel et Krafft, Hauer, etc.). Voici les résultats donnés par Kremers (*Jahresbericht*, 1854, p. 294) :

Température.	Eau nécessaire pour dissoudre 100 parties de sel.
0°	258
10°	207
25°	165
45°	125
65°	99
85°	83
100°	72

L'acide nitrique diminue la solubilité du sel dans l'eau.

L'alcool le dissout dans des proportions croissantes avec la température; de l'alcool de densité égale à 0,928 dissout les quantités suivantes :

Température.	100 d'alcool dissolvent :
4°	4,96
8°	5,82
22°	8,77
40°	12,80
50°	14,90

Ce sel est anhydre, mais les cristaux formés renferment toujours de l'eau d'interposition, aussi décrépitent-ils fortement quand on les chauffe. Jusqu'à 200 degrés, quand il est pur, il ne perd que de l'eau ou de l'acide d'interposition, suivant qu'il a été obtenu en liqueur aqueuse ou acide. Chauffé fortement, il se décompose : il reste un résidu d'oxyde de plomb mélangé d'un peu de minium et il se dégage un mélange d'oxygène et de vapeurs d'acide hypoazotique. Quand on ne le fait chauffer que jusqu'à fusion et jusqu'au moment où la matière se recouvre d'une matière solide, il se produit un mélange de sel neutre, de plomb métallique et de nitrate bibasique. En traitant la masse par l'eau, le sel basique reste, la liqueur filtrée abandonne du plomb métallique et du sel neutre reste en solution.

Projeté sur des charbons ardents, il déflagre. Pulvérisé avec du soufre, il peut détoner faiblement.

Analyse.	Calculé	Trouvé (Stas).	
Pb...........	62,54	62,513	Pb = 103,51
$AzO^5 + O$......	37,46	37,487	

NITRATES DOUBLES DE PLOMB ET DE ZINC.

G. Massol (*Thèse*, Montpellier, 1882, p. 57 et suivantes), en étudiant l'action du zinc sur des solutions de nitrate de plomb, a obtenu des composés renfermant du plomb et du zinc.

1° HEXANITRATE DE PLOMB ET DE ZINC, $2PbO,4ZnO,AzO^5$.

Ce sel se produit chaque fois qu'on fait chauffer une solution de nitrate de plomb avec du zinc métallique. Il se forme à l'état de poudre insoluble dont la quantité augmente avec la durée de l'ébullition et qui se forme avec des liqueurs concentrées.

Un des meilleurs moyens de l'obtenir consiste à faire bouillir très longtemps dans une fiole 40 parties de nitrate de plomb, 2 parties de zinc et 400 parties d'eau en remplaçant celle-ci au fur et à mesure de l'évaporation. Pour séparer cette poudre de l'excès de zinc, l'auteur passe le produit au tamis de soie, jusqu'à ce qu'il soit soluble dans l'acide acétique étendu.

Poudre blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et nitrique étendu sans dégagement de vapeurs nitreuses. Chauffé en tube fermé, sa couleur se fonce, devient brune, puis il laisse dégager des vapeurs nitreuses. Il reste un mélange d'oxyde de plomb et d'oxyde de zinc.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Massol).
PbO	50,8	de 50,2 à 51,7
ZnO	36,9	de 35,5 à 36,0
AzO^5	12,8	de 11,8 à 12,2
HO.........	»	de 0 à 0,2

2° $4PbO,ZnO,2AzO^5,HO$ (?).

Le sel précédent bouilli avec de l'eau a donné un liquide qui, par refroidissement, a abandonné un mélange de deux sortes de cristaux. Le résidu, rebouilli avec les eaux mères précédentes, a donné une nouvelle eau qui a formé un nouveau sel, etc. Tous les cristaux ajoutés et analysés ont donné une matière à laquelle l'auteur attribue la formule ci-dessus.

3° $3PbO,ZnO,AzO^5$ ou $2PbO,AzO^5 + PbO,ZnO,AzO^5$.

Quand on sépare la liqueur obtenue par l'ébullition de la solution de nitrate de plomb avec le zinc du dépôt formé, l'eau mère laisse déposer sur les parois du vase une poudre blanche légèrement rosée, amorphe, à peine soluble dans l'eau bouillante.

Analyse.	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
PbO.....	69,25	69,7	68,7	70,1
ZnO.....	8,38	8,5	8,8	7,2
AzO^5.....	22,37	»	»	»

SELS DOUBLES DE NITRATE DE PLOMB OU HYPOAZOTATES DE PLOMB.

1° $7PbO,AzO^3,AzO^5,3HO$.

Péligot a obtenu ce sel en faisant bouillir avec beaucoup d'eau du nitrate de plomb en présence de plomb métallique (deux équivalents de nitrate de plomb et trois équivalents de plomb). Il se forme une liqueur jaune qui cristallise par refroidissement. Pendant l'opération, il y a dégagement de composés oxygénés de l'azote. Avec un excès de plomb et si l'opération dure peu, on obtient un mélange de ce sel et du sel $4PbO,AzO^3,AzO^5,2HO$, que l'eau bouillante enlève. Quand on fait bouillir trop longtemps avec un excès de plomb, il se produit du nitrite de plomb.

Du reste, le sel $4PbO,AzO^3,AzO^5,2HO$, chauffé avec de l'oxyde de plomb ou du plomb, donne également naissance au composé $7PbO,AzO^3,AzO^5,HO$.

Ce sel, surtout soluble dans l'eau chaude, cristallise en cristaux appartenant au système rhomboédrique. Il est de couleur jaune orangé. Il perd son eau au-dessus de 100 degrés.

Il se dissout dans l'acide acétique concentré sans dégagement gazeux, quand on évite toute élévation de température, en opérant lentement. Cette solution, traitée par le bioxyde de plomb jusqu'à décoloration, ne contient plus que de l'azotate et de l'acétate de plomb. L'eau de baryte donne avec ce sel un mélange de nitrite et de nitrate de baryte.

Péligot considère le produit obtenu par Berzelius, en faisant chauffer la solution aqueuse de nitrate de plomb avec du plomb, comme un mélange assez complexe.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Péligot).
PbO.............	86,78	86,66
Az..............	3,11	3,17
O...............	7,11	»
HO..............	3,00	3,03

2° $4PbO,AzO^3,AzO^5,2HO$.

Ce sel a été obtenu pour la première fois par Proust qui le considérait comme de l'azotate de sous-oxyde de plomb. Berzelius l'a décrit comme hypoazotate de plomb basique.

Il s'obtient en chauffant une solution de nitrate de plomb, en présence du plomb, en prenant ces corps dans le rapport des équivalents. L'action commence à se manifester dès la température de 50 degrés; elle est plus énergique vers 70 degrés. Au-dessus de 80 degrés une portion du sel formé se détruit. Aussi faut-il maintenir la température entre 70 et 75 degrés et faire durer l'opération pendant quelques heures. En opérant à une température différente, on obtient des corps notablement différents de celui-ci comme composition.

On obtient aussi par ce procédé ce corps sous la forme de cristaux jaunes, brillants, qui bleuissent la teinture de tournesol, de goût légèrement sucré et astringent. Pour le dissoudre, il faut environ 85 parties d'eau à la température ordinaire, 11 à la température d'ébullition.

Ce sel perd toute son eau au-dessus de 100 degrés, mais il abandonne des vapeurs acides déjà vers 100 degrés. En chauffant davantage il devient pâteux et se fonce en couleur.

Chauffé brusquement, il fond dans son eau de cristallisation et se gonfle, puis se décompose. Quand on le fait chauffer lentement, on peut lui conserver sa forme extérieure tout en le décomposant. Il devient finalement blanc. Pendant sa décomposition, il se dégage des vapeurs acides et des vapeurs rouges.

Une fois formé, l'eau ne le décompose plus; mais il se détruit en présence du plomb et de l'eau.

L'acide acétique le dissout sans décomposition quand on opère de façon que la température ne s'élève pas. Si, à la liqueur, on ajoute du peroxyde de plomb, on obtient un mélange d'azotate et d'acétate de plomb. L'eau de baryte le transforme en mélange de nitrite et de nitrate de baryte. L'addition, à sa solution, de nitrate d'argent, donne lieu à un précipité de nitrite d'argent. L'acide carbonique, dirigé dans sa solntion aqueuse, donne un précipité de carbonate de plomb.

Quand l'opération n'est pas conduite comme il a été dit, ou qu'on n'emploie pas les proportions de matière indiquées, il se forme des sels différents.

Ainsi Bromeis, en chauffant au-dessus de 80 degrés, a obtenu le sel $10PbO,3AzO^3,2AzO^5,7HO$.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Péligot.	Berzelius.
PbO....	80,23	79,90	80,0
Az.....	5,04	5,00	5,0
O......	11,50	»	»
HO.....	3,23	3,33	»

3° $14\,PbO,3\,AzO^3,AzO^5,6\,HO$.

Bromeis a obtenu ce corps dans une des préparations du sel $7\,PbO,AzO^3,AzO^5,3\,HO$. Il se présente sous la forme de cristaux orangés, très brillants.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Bromeis).
PbO	87,55	87,20
Az	3,14	3,20
O	6,28	6,18
HO	3,03	2,92

4° $14\,PbO,AzO^3,3\,AzO^5,6\,HO$.

Bromeis, en faisant bouillir pendant plusieurs jours de l'azotate de plomb en solution aqueuse avec un excès de plomb, a obtenu, outre de l'azotate basique de couleur verte, des cristaux rouge-brique, très foncés, durs, qu'il isole du sel vert à la pince.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Bromeis).
PbO	86,01	86,02
Az	3,08	3,07
O	7,93	7,82
HO	2,98	3,09

5° $4\,PbO,3\,AzO^3,AzO^5,4\,HO$.

On n'est pas d'accord sur l'existence de cette matière que l'on obtient en traitant par l'acide carbonique la solution aqueuse du sel $4\,PbO,AzO^3,AzO^5,2\,HO$, jusqu'à cessation de précipité, ou en décomposant ce même sel par une quantité d'acide sulfurique capable de précipiter la moitié de l'oxyde de plomb qu'il contient. Par cristallisation de la liqueur jaune qui reste, on obtient d'abord des aiguilles blanches, puis des cristaux octaédriques jaunes.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Gomès).
PbO	63,69	63,50
Az	8,62	8,40
O	22,15	»
HO	5,54	5,10

AZOTATE ET AZOTITE DOUBLE DE PLOMB ET DE ZINC.

G. Massol (*loc. cit.*) a obtenu ce corps en laissant digérer quelques heures :

Nitrate de plomb	20	parties;
Zinc grenaillé	10	—
Eau	100	—

puis chauffant le mélange. Par refroidissement il se dépose des cristaux jaunes qui ne paraissent être que le sel de Proust, souillé d'un peu d'oxyde de zinc. Des échantillons, en effet, ne renfermaient que 1 pour 100 d'oxyde de zinc, et la composition de différents échantillons analysés est essentiellement variable.

SELS TRIPLES D'AZOTITE ET D'AZOTATE DE PLOMB ET DE POTASSE.

1° $3PbO,3KO,4AzO^3,2AzO^5,3HO$,

Quand dans la préparation du sel :

$$PbO,AzO^3 + KO,AzO^3 + HO.$$

on remplace l'acétate par l'azotate de plomb, on peut obtenir le sel précédent en ayant soin d'employer l'azotite de potasse en excès. Quand l'azotite de potasse n'est pas en excès, il se forme le corps ayant pour formule :

$$3PbO,3KO,4AzO^3,2AzO^5,3HO,$$

sous la forme de prismes fins, allongés, groupés en étoiles de couleur orangée. Ce sel, étant obtenu par évaporation lente, est mieux cristallisé, mais affecte la même forme de groupement, en étoiles.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Lang).
PbO	43,86	43,65
KO	18,52	18,56
AzO^3	19,92	20,18
AzO^5	14,16	»
HO	3,54	3,50

2° PbO,KO,AzO^3,AzO^5,HO.

Hayes a obtenu ce sel en faisant passer un mélange de bioxyde d'azote et d'air dans une solution d'azotate de plomb en présence de potasse en excès. La liqueur obtenue et évaporée donne de beaux prismes jaunes qu'on peut faire recristalliser. Les acides donnent avec ce sel, ou sa solution, des vapeurs rouges. Il perd son eau à 100 degrés, puis il se décompose.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Hayes).
KO	18,10	17,99
PbO	42,98	42,95
Az	10,78	10,49
O	24,67	»
HO	3,47	3,55

COMPOSÉS DU PLOMB ET DU PHOSPHORE.

PHOSPHURE DE PLOMB.

Les combinaisons du phosphore avec le plomb sont mal connues. Elles semblent peu stables.

Pelletier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XIII, p. 114) a constaté que quand on fait tomber du phosphore sur du plomb en fusion on obtient une matière renfermant au plus 15 pour 100 de phosphore. Cette matière se forme encore en chauffant du plomb avec de l'acide métaphosphorique ou du chlorure de plomb avec du phosphore. Elle a la couleur du plomb, elle peut se couper au couteau; mais, si l'on vient à la marteler, elle éclate en lamelles. Elle s'oxyde rapidement à l'air, et au chalumeau est réduite en plomb métallique pendant que le phosphore brûle en colorant la flamme.

H. Rose a remarqué aussi qu'en faisant passer du phosphure d'hydrogène à travers une dissolution d'acétate de plomb, il se produit un précipité brunâtre qui, en brûlant à la flamme du chalumeau, donne la coloration du phosphore et laisse un résidu de phosphate de plomb.

HYPOPHOSPHITE DE PLOMB, PbO,2HO,PhO.

On l'obtient, d'après Wurtz (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. VII, p. 43), en faisant digérer du carbonate de plomb récemment précipité avec une dissolution étendue d'acide hypophosphoreux dans l'eau. La liqueur obtenue est filtrée, et par évaporation elle donne des prismes rectangulaires ou légèrement rhombiques terminés par deux biseaux. Ces cristaux sont acides au tournesol; ils ne perdent pas d'eau à 100 degrés.

On l'obtient encore en attaquant l'oxyde de plomb par l'acide hypophosphoreux, ajoutant à la liqueur alcaline de l'acide jusqu'à réaction acide; le sel cristallise en lamelles.

Ce corps chauffé abandonne du phosphure d'hydrogène inflammable et se transforme en phosphate de plomb. Il n'est que peu soluble dans l'eau froide; l'eau chaude le dissout mieux. L'alcool, dans lequel il est insoluble, le précipite de ses solutions aqueuses.

Ce corps n'est pas décomposé par l'eau bouillante. L'ammoniaque en excès ne le décompose pas complètement.

D'après H. Rose, ce corps, chauffé avec de l'oxyde de plomb, dissout de ce corps, puis se transforme en phosphate de plomb avec production de plomb métallique. La solution obtenue, en présence d'un excès d'oxyde de plomb, abandonnerait au bout de quelque temps un sel basique, que Wurtz n'a pas pu

isoler. L'hypophosphite de plomb ne donne pas de précipité dans l'acétate de plomb ; mais le mélange des deux dissolutions se trouble à froid ; à chaud l'action est plus rapide et il se produit de l'hydrogène et du phosphate de plomb.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Wurtz).
PbO............	66,17	66,05
PhO............	23,15	23,15
HO.............	10,78	10,80

PHOSPHITES DE PLOMB.

1° PHOSPHITE NEUTRE DE PLOMB, 2 PbO,HO,PhO³.

Ce sel se produit quand on précipite l'acétate de plomb par le phosphite d'ammoniaque ou qu'on neutralise l'acide phosphoreux par du carbonate de plomb. Berzelius l'obtenait en ajoutant du chlorure de plomb, en solution chaude, à la liqueur obtenue en ajoutant de l'ammoniaque au trichlorure de phosphore.

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche légère, qui perd 2,7 pour 100 d'eau quand on la dessèche à chaud en présence de l'acide sulfurique. Quand on chauffe ce corps, il laisse dégager de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène non inflammable, il abandonne du phosphore et se transforme en une matière grise fondue qui est un mélange de pyrophosphate et de phosphure de plomb. L'acide azotique le dissout sans oxydation à froid ; à chaud, il le transforme en pyrophosphate de plomb. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il fournit de l'acide sulfureux. Il se dissout faiblement dans la solution aqueuse de l'acide phosphoreux.

Berzelius a trouvé 72,17, Rammelsberg 72,14 de plomb dans ce corps, au lieu de 72,12 qu'exigerait la formule indiquée.

2° PHOSPHITES BASIQUES.

1° 4 PbO,PhO³,2 HO. — H. Rose l'a obtenu en faisant digérer, pendant plusieurs semaines, le sel précédent avec de l'ammoniaque et lavant ce résidu à l'alcool. Ce corps, chauffé dans une cornue, laisse dégager de l'hydrogène phosphoré ; il noircit et le résidu obtenu est surtout formé de phosphate basique de plomb. Chauffé avec de l'acide azotique, il se transforme en un mélange de phosphate et d'azotate de plomb.

2° 3 PbO,PhO³,HO. — Wurtz l'a obtenu, mais pas d'une façon constante, par double décomposition entre le phosphite d'ammoniaque et l'acétate de plomb basique.

PHOSPHITE ET CHLORURE DE PLOMB.

Berzelius a obtenu, en traitant des sels de plomb solubles au moyen d'une solution de trichlorure de phosphore neutralisée par un alcali, une combinaison de phosphite et de chlorure de plomb. L'eau bouillante le décompose en lui enlevant son chlorure de plomb.

PHOSPHATES DE PLOMB.

ORTHOPHOSPHATE TÉTRABASIQUE, $4\,PbO,PhO^5$.

Gerhardt (*Compt. chim.*, 1849, p. 234) a obtenu ce corps en calcinant l'azotophosphate de plomb. C'est un corps jaunâtre à chaud, mais il devient blanc pendant son refroidissement.

ORTHOPHOSPHATE TRIBASIQUE, $3\,PbO,PhO^5$.

Ce sel s'obtient en faisant digérer le phosphate bibasique avec de l'ammoniaque. On l'obtient encore directement quand on précipite l'acétate ou l'azotate de plomb par le phosphate bibasique de soude dans des conditions convenables.

Quand on précipite l'acétate de plomb par le phosphate bibasique de soude, de l'acide acétique devient libre : il faut employer l'acétate de plomb en excès. Quand les liqueurs sont fortement acidifiées par de l'acide acétique, le même corps se forme, mais hydraté, à la condition que l'acétate de plomb soit en excès.

Avec une dissolution étendue d'azotate de plomb et de phosphate bibasique de soude en excès, on obtient encore le même corps, mais à la condition que l'acide azotique devenu libre ne soit pas en grand excès. Le produit, dans ce cas, ne renferme pas d'acide nitrique et est bien le sel neutre. Quand le phosphate de soude n'est pas en excès, on obtient un mélange de phosphates bibasique et tribasique. Avec des solutions moyennement concentrées, il se forme un précipité contenant de l'azotophosphate de plomb, que les lavages à l'eau permettent d'enlever. Quand l'azotate de plomb est en excès par rapport au phosphate de soude, il se forme surtout de l'azotophosphate de plomb.

C'est un corps blanc, conservant, même à 130 degrés, des traces d'eau. Il est difficilement fusible.

Analyse du sel calciné.	Calculé.	Trouvé (Berzelius).
PbO............	82,49	82,52
PhO^5............	17,51	17,48

PHOSPHATE DE PLOMB BIBASIQUE, $2PbO,HO,PhO^5$.

H. Debray (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LXI, p. 444), en faisant chauffer à 250 degrés le phosphate de plomb avec de l'eau, a obtenu ce corps cristallisé en très belles aiguilles.

On l'obtient aussi, d'après Heintz, en précipitant une solution bouillante d'azotate de plomb par l'acide phosphorique. Quand on emploie, comme l'a fait Berzelius, du chlorure de plomb, le précipité renferme toujours du chlorhydrate. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, brillante, d'apparence cristalline. Examiné au microscope, on voit qu'il est formé de lamelles minces. Il est peu soluble dans l'eau. Il reste blanc quand on le chauffe, mais il perd son eau de constitution et se transforme en pyrophosphate. On peut le fondre au chalumeau; pendant son refroidissement, la partie fondue prend une forme cristalline caractéristique; mais le phénomène n'est pas aussi net qu'avec le chlorophosphate, et il n'y a pas production de lumière. Chauffé fortement avec du charbon, il est réduit; il reste du plomb et il y a dégagement d'oxyde de carbone et de phosphore. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique le décomposent; l'acide azotique le dissout ainsi que les alcalis fixes, mais non l'acide acétique. Le chlorhydrate d'ammoniaque le dissout également et un grand excès d'ammoniaque le précipite de cette solution à l'état de phosphate tribasique.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Debray.	Heintz.
PbO....	73,60	71,5	73,50
PhO^5....	23,43	»	23,60
HO.....	2,97	3,4	2,94

PHOSPHATE DE PLOMB ACIDE.

Le plomb se dissout dans l'acide phosphorique en présence de l'air; par évaporation de la liqueur, il se forme des cristaux qui paraissent être le phosphate acide de plomb.

PYROPHOSPHATE DE PLOMB, $2PbO,PhO^5$.

Ce sel s'obtient en précipitant un sel de plomb par une dissolution de pyrophosphate de soude. D'après Gerhardt, le produit obtenu avec l'azotate de plomb en excès est anhydre. D'après Winckler (*Jahr. pr. Phar.*, t. V, p. 304), il renfermerait un équivalent d'eau de cristallisation. Quand on ajoute un excès de phosphate de soude, le produit renferme de la soude et est un mélange de pyrophosphate de plomb et de pyrophosphate double de plomb et de soude. C'est une poudre blanche, amorphe, soluble dans l'acide azotique, la potasse

et le pyrophosphate de soude, insoluble dans l'ammoniaque, l'acide acétique et l'acide sulfurique.

Analyse du produit calciné.	Calculé.	Trouvé.	
—	—	Schwarzenberg.	Winckler.
PbO....	75,85	74,29	74,66
PhO^5...	14,15	24,17	25,34

MÉTAPHOSPHATE DE PLOMB, PbO,PhO^5.

Quand on traite l'azotate de plomb par l'acide métaphosphorique, on obtient une dissolution qui, par l'action de l'ammoniaque, fournit un précipité insoluble dans un excès d'ammoniaque.

DIMÉTAPHOSPHATE DE PLOMB, $2\,PbO,2\,PhO^5$.

Fleitmann (*Ann. de Pogg.*, t. LXXVIII, p. 257) a obtenu ce corps par double décomposition avec le dimétaphosphate de soude et l'azotate de plomb en excès. Il se présente sous la forme de cristaux assez petits, mais nets. Le dimétaphosphate d'ammoniaque donne un sel double de plomb et d'ammoniaque.

TRIMÉTAPHOSPHATE DE PLOMB, $3\,PbO,3\,PhO^5,3\,HO$.

Ce sel a été obtenu sous la forme de cristaux semblant appartenir au système monoclinique, en mélangeant les dissolutions concentrées de trimétaphosphate de soude et d'azotate de plomb et laissant cristalliser (Fleitmann et Henneberg, (*Ann. de pharm.*, t. LXV, p. 304).

TÉTRAMÉTAPHOSPHATE DE PLOMB, $4\,PbO,4\,PhO^3$.

Fleitmann (*Ann. de Pogg.*, t. LXXVIII, p. 353) a obtenu ce corps en dissolvant de l'oxyde de plomb dans de l'acide phosphorique en excès et fondant la masse obtenue. On obtient par refroidissement lent des cristaux prismatiques. Des lavages à l'eau permettent d'enlever l'acide phosphorique en excès.

PHOSPHATE DE PEROXYDE DE PLOMB.

Schœnbein (*Verh. der natur. Ges. in Basel.*) a constaté que l'acide phosphorique, en solution assez concentrée, jouit de la propriété de dissoudre le minium. Il se produit, sans dégagement gazeux, une liqueur claire jouissant de propriétés oxydantes énergiques. Elle perd lentement à froid, plus rapidement à l'ébullition, de l'oxygène et cesse d'être un liquide oxydant.

PYROPHOSPHATE DOUBLE DE PLOMB ET DE SODIUM, PbO,NaO,PhO^5.

Gerhardt, en faisant bouillir un mélange de pyrophosphate de plomb et de pyrophosphate de soude en excès, a obtenu un corps en grains, insoluble dans l'eau bouillante, correspondant à cette formule.

DIMÉTAPHOSPHATE DOUBLE DE PLOMB ET D'AMMONIUM, $PbO,AzH^4O,2\,PhO^5$.

Ce sel s'obtient en traitant le dimétaphosphate de plomb par le dimétaphosphate d'ammoniaque en excès, ou en ajoutant à une solution aqueuse de nitrate de plomb du dimétaphosphate d'ammoniaque.

On obtient un sel cristallin, d'apparence chatoyante, peu soluble dans l'eau, difficilement attaquable par les acides. A 150 degrés, il n'est pas décomposé. Même à la calcination, il se décompose difficilement.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Fleitmann).
PbO	39,89	39,73
AzH^4O	9,30	9,65
PhO^5	50,81	»

CHLOROPHOSPHATES DE PLOMB.

1° $2\,(3\,PbO,PhO^5),PbCl$.

Heintz (*Ann. de Pogg.*, t. LXXIII, p. 119) a obtenu ce corps en ajoutant à une solution de chlorure de plomb une quantité insuffisante de phosphate de soude du commerce pour obtenir une précipitation complète, faisant bouillir le précipité produit avec de l'eau et lavant à plusieurs reprises à l'eau bouillante.

Ce corps, chauffé, devient jaune, abandonne du chlorure de plomb. Il devient cristallin quand on le fait fondre au chalumeau.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Heintz).
Pb	76,26	75,34
Cl	3,74	3,56
O	5,05	6,07
PhO^5	14,95	15,03

Gerhardt (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXII, p. 505) donne à ce précipité la formule :

$$2\,PbO,HO,PhO^5,PbCl.$$

Il le décrit comme cristallin et perdant lentement son eau à 100 degrés. Toutefois, il ne donne pas les résultats de l'analyse de ce corps.

2° APATITE DE PLOMB *à l'état naturel*, PYROMORPHITE.

$3(3PbO,PhO^5),PbCl.$

Ce corps se trouve dans la nature à l'état isolé et est désigné alors sous le nom de *pyromorphite*, ou associé à l'apatite de chaux. Quelquefois, le chlorure de plomb est remplacé partiellement par du fluorure de calcium. On le trouve aussi quelquefois dans les produits de l'industrie.

Cette matière a été reproduite par plusieurs chimistes. H. Sainte-Claire-Deville et Caron (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LXVII, p. 451) l'ont obtenu en faisant chauffer en présence du sel marin un excès de phosphate de plomb avec du chlorure de plomb (122 du premier pour 14 du deuxième) jusqu'à fusion du chlorure de sodium.

Debray (*Ann. de chim. et de phys.* [3], t. LXI, p. 419), en faisant chauffer à 100 degrés un mélange de phosphate de chaux ($2CaO,HO,PhO^5$) et de chlorure de plomb, a obtenu un mélange de pyromorphite et d'azotate de chaux, pendant que la liqueur devenait acide.

Manross (*Ann. de pharm.*, t. LXXXII, p. 348) a obtenu ce corps en faisant fondre 1 partie de phosphate neutre de soude avec du chlorure de plomb dans un creuset fermé. Après refroidissement de la matière jusque vers le point de solidification du chlorure du plomb, on décante le liquide qui reste.

C'est par ce procédé qu'on peut obtenir les cristaux les plus beaux.

		Trouvé.	
Analyse.	Calculé.	Produit naturel. (Woehler.)	Produit artificiel. (Manross.)
$3PbO,PbO^5$.....	89,75	90,09	88,23
PbCl...........	10,25	9,91	11,89

CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB HYDRATÉ, $3PbO,PhO^5,PbCl,HO$.

Heintz a obtenu ce corps en versant dans une solution concentrée et bouillante de chlorure de plomb un excès d'une solution saturée de phosphate de soude ordinaire. Il fait bouillir le précipité formé pendant quelque temps, puis le lave à l'eau bouillante. Cette matière est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide nitrique étendu et transformée par l'acide nitrique concentré en nitrophosphate de plomb peu soluble. Par la calcination, on peut chasser l'eau, puis le chlorure de plomb.

Analyse.	Calculé.		Trouvé (Heintz).
Pb..........	75,85		75,17
Cl...........	2,60		2,70
PhO^5.........	15,61		15,46
O............	5,28	5,94	
HO..........	0,66		6,67

CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB ET DE CHAUX.

Barruel (*Ann. de chim. et de phys.*, t. LXII, p. 217) a analysé un minerai associé à la pyromorphite, qui a été désigné sous le nom de *Nussiérite*. Il affecte la forme de rhomboèdres aplatis, de densité égale à 5,04, de couleur jaunâtre, grisâtre ou verdâtre. Il se dissout dans l'acide nitrique assez facilement et sans effervescence.

Analyse.	
PbCl	7,65
CaO	12,30
PbO	46,50
FeO	2,44
PhO^5	19,80
AsO^5	4,06
SiO^2	7,20
Perte	0,05

PLOMBGOMME (CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB ET D'ALUMINE).

C'est un minéral assez rare (trouvé à Huelgoat, Bretagne), en masses réniformes ou botryoïdes, à structure testacée, à cassure conchoïdale. Il a l'éclat vitreux et est translucide, de couleur jaune ou brune, de densité comprise entre 4,48 et 6,42. Chauffé, il donne de l'eau. Sur le charbon, il se gonfle et fond difficilement. Il se dissout dans l'acide nitrique.

Analyse.	Damour.
PhO^5	8,06
PbO	35,10
PbCl	2,27
Al^2O^3	34,32
Fe^2O^3	0,20
CaO	6,80
HO	18,70

BROMOPHOSPHATE OU APATITE BROMÉE DE PLOMB, PbBr,3 (3 PbO,PhO^5).

Ditte (*Compt. rend.*, t. XCVI, p. 1050) a obtenu ce sel en fondant un mélange en proportions convenables de bromure et de phosphate de plomb avec un excès de bromure de sodium. Après lavage du culot fondu, il reste une poudre cristalline blanc jaunâtre formée de lamelles hexagonales transparentes ou de petits cristaux prismatiques et courts. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'acide nitrique étendu.

BROMOARSÉNIATE DE PLOMB, $PbBr,3 (3 PbO,AsO^5)$.

Ditte (*Compt. rend.*, t. XCVI, p. 1050) a obtenu ce corps, comme le précédent, en fondant dans un excès de bromure de sodium un mélange de bromure et d'arséniate de plomb. Ce corps se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanc jaunâtre, formée de petits prismes et de lames transparentes, souvent groupées en feuilles de fougère.

BROMOVANADATE DE PLOMB, $PbBr,3(PbO,VO^5)$.

Ditte (*Compt. rend.*, t. XCVI, p. 1050), en fondant un mélange d'acide vanadique et de bromure de plomb avec un grand excès de bromure de sodium, a obtenu ce corps sous la forme de paillettes hexagonales brillantes, jaune d'or, transparentes et souvent groupées en sorte de feuilles de fougère. Ces cristaux se colorent en rouge au contact de l'acide nitrique étendu, puis ils se dissolvent entièrement dans cet acide.

IODOPHOSPHATE ET IODOARSÉNIATE DE PLOMB.

Ditte (*Compt. rend.* t. XCVI, p. 1227) a obtenu ces corps par les mêmes procédés que ceux qui lui ont servi à produire les sels précédents.

SEL DOUBLE DE PHOSPHATE ET DE NITRATE DE PLOMB.

1° $PbO,AzO^5,3 PbO,PhO^5,2 HO$.

Gerhardt a obtenu ce corps en précipitant le nitrate de plomb en excès par du phosphate de soude du commerce. Le corps formé est cristallin et il se dépose rapidement dans la liqueur. Il est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose en phosphate de plomb insoluble, tandis que le nitrate se dissout. Chauffé avec une petite quantité d'acide nitrique concentré, il se dissout, sauf le nitrate de plomb, peu soluble dans ce milieu. Par refroidissement de la liqueur, le sel se reforme. Quand on le calcine, il donne naissance à un dégagement de vapeurs acides, de fumées rouges. Il reste du phosphate de plomb basique sous la forme de pseudomorphoses, jaunâtres à chaud, blanches à froid.

Analyse.	Calculé.	Trouvé (Gerhardt).
Ph.............	5,26	5,42
Az.............	2,38	2,40
Pb.............	70,29	70,02
H.............	0,34	0,36
O.............	21,73	»

2° $PbO,AzO^5,2(PbO,2HO,PhO^5)+Aq$.

Berzelius a préparé ce sel en versant de l'acide phosphorique dans une solution de nitrate de plomb, ou en faisant évaporer la dissolution du phosphate de plomb dans l'acide nitrique. Il a obtenu des grains cristallins assez stables dans l'eau froide, mais que l'eau bouillante décompose. Quand on le calcine, il se dégage des vapeurs nitreuses et il reste du phosphate de plomb tribasique.

BIBLIOGRAPHIE

André. — *Ann. chim. et phys.* [6], III, 61. — *Compt. rend.*, XCXVI, 436. — *Bull. Soc. chim.*, XL, 15.
Arfoedson. — *Ann. de Pogg.*, I, 73.
Badams. — *Ann. de Pogg.*, III, 221.
Baker. — *Chim. News* (1862), 138. — *Jahresb.* (1856), 787; (1862), 47, 138; (1864), 747.
Barreswill. — *Journ. de pharm.* [3], XXII, 231. — *Bull. Soc. chim.*, XII, 129.
Barruel. — *Ann. chim. et phys.*, LXII, 217.
Bauer. — *Deuts. Chem. Ges.*, III, 851.
Becquerel. — *Compt. rend.*, XXXIV, 21. — *Ann. chim. et phys.*, XXXIII, 256; LIII, 106; LIV, 146; LVI, 104; [3] VIII, 405.
Bell. — *Jahresb.* (1867), 273.
Benkiser. — *Ann. der Pharm.*, XVII, 227.
Bergemann. — *Ann. de Pogg.*, LXXX, 401.
Berhens. — *Ann. de Pogg.*, LXII, 252. — *Nouv. Journ. de pharm.*, IV, 18.
Berthelot. — *Thermochimie.* — *Ann. Bur. des longitudes* (1888). — *Compt. rend.*, LXXXXI, 1026.
Berthier. — *Ann. chim. et phys.*, XX, 275; XXII, 241; XXXVIII, 256; XXXIX, 244, 262; XLIII, 298; LIX, 193.
Berthollet. — *Stat. chimique*, II, 377. — *Ann. chim. et phys.*, I, 82.
Berthemot. — *Journ. de pharm.*, XIII, 361.
Berzelius. — *Traité de chimie.* — *Ann. de Pogg.*
Beudant. — *Traité de minér.* (1832), 366.
Bley. — *Journ. prakt. Chem.*, L, 380; LXXXIX, 23.
Bœtgger. — *Jahresb.* (1858), 187; (1859), 202; (1866), 232.
Bolley. — *Journ. de pharm.*, XVIII, 381. — *Dingl. Ann.*, CXVI, 358.
Bonsdorff. — *Ann. de Pogg.*, XL, 262; XLI,30.
Boulanger. — *Ann. de min.* [3], VII, 576.
Boullay. — *Ann. chim. et phys.*, XXXIV, 366.
Bourgeois. — *Bull. Soc. chim.*, IV, 83.
Boussingault. — *Ann. chim. et phys.*, XXIX, 108, 286; LIV, 264; [4] XII, 4426.
Boutlerow. — *Bull. Soc. chim.* (1863), 595.
Braconnot. — *Ann. chim. et phys.*, LII, 288.
Brandes. — *Ann. de pharm.*, X, 269.
Braundorff. — *Journ. prakt. Chem.*, I, 120.
Bredberg. — *Ann. de Pogg.*, XVII, 274.
Bromeis. — *Jahresb.* (1849), 2801. — *Ann. de pharm.*, LXXII, 50.
Brunner. — *Ann. de Pogg.*, XLIV, 37.
Bunsen. — *Ann. de pharm.*, CXXXVIII, 25.
Calvert — *Compt. rend.*, XVI, 1361.
Calvert et Johnson. — *Jahresb.* (1859), 120; (1865), 774.
Caron. — *Compt. rend.*, XLVIII, 440.
Carstanjen. — *Jahresb.* (1867), 278. — *Journ. prakt. Chem.*, CII, 83.
Caventou. — *Journ. de pharm.*, XVII, 666.
Chancel. — *Compt. rend.*, XLIII, 922.
Chevallier. — *Journ. chim. méd.* [3], III, 375.
Chevreul. — *Ann. chim. et phys.*, LXXX, 315; LXXXIII, 90.
Commaille. — *Compt. rend.*, LXIII, 556.
Coriolis. — *Ann. chim. et phys.*, XLIV, 163.
Cotte. — *Jahresb.* (1850), 778.
Cottereau. — *Journ. chim. méd.* [3], V, 179.
Damour. — *Ann. de min.* [3], XVII, 19.
Dana. — *Jahresb.* (1857), 688.
Dauber. — *Ann. de Pogg.*, CVI, 150.
Debray. — *Ann. chim. et phys.* [3], LXI, 144.
Denot. — *Journ. de pharm.*, XX, 1.
Descloizeaux. — *Compt. rend.*, XL, 490.

Descotils. — *Ann. chim. et phys.*, LV, 441.
Devergie. — *Ann. d'hyg. prat.* (1840), 180.
Deville (Henri Sainte-Claire). — *Compt. rend.*, XL, 769.
Deville et Caron. — *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 481.
Ditte. — *Compt. rend.*, XCII, 119 ; XCIV, 1181 et 1311.
Domiko. — *Compt. rend.*, LXIII, 1064.
Drevermann. — *Jahresb.* (1853), 2.
Dufrénoy. — *Ann. chim. et phys.*, LIX, 440.
Dullo. — *Jahresb.* (1865), 767.
Dumas. — *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 398; LV, 129 et 194.
Durocher. — *Compt. rend.*, XXXII, 823.
Elsner. — *Ann. de Pogg.*, CXV, 508.
Emerson-Reynolds. — *Journ. of the chim. Soc.*, XLV, 167. — *Bull. Soc. chim.*, XLIV, 50.
Engelhardt. — *Journ. prakt. Chem.*, LXVII, 293.
Erdmann. — *Jahresb.* (1854), 351.
Faraday. — *Rép. chim. appl.*, I, 458. — *Ann. de Pogg.*, XVIII, 561; XXXIII, 405.
Fellenberg. — *Ann. de Pogg.*, L, 71.
Field. — *Jahresb.* (1863), 180.
Filhol. — *Journ. de pharm.* [3], XIV, 331. — *Journ. prakt. chem.* [3], XIV, 33.
Fisher. — *Ann. de Pogg.*, IX, 263 ; LXXIV, 115. — *Jahresb.* (1852), 770 ; (1866), 238.
Fleitmann. — *Ann. de Pogg.*, LXXVIII, 253.
Fleitmann et Henneberg. — *Ann. de pharm.*, LXV, 304.
Fogh. — *Compt. rend.*, CLX, 569.
Forbes. — *Phil. Mag.* [4], XXIX, 139.
Fournet. — *Ann. chim. et phys.*, LV, 422.
Fremy. — *Journ. de pharm.* [3], III, 30. — *Ann. chim. et phys.* [3], XII, 499. — *Compt. rend.*, XV, 1109.
Frésénius. — *Ann. Zeit.*, LXXXII, 164. — *Ann. de pharm.*, LIX, 124.
Fritzsche. — *Journ. prakt. Chem.*, XIX, 172.
Fuchs. — *Jahresb.* (1867), 1001.
Gay-Lussac. — *Ann. chim. et phys.*, LXIII, 454.
Gentele. — *Jahresb.* (1865), 757.
Genth. — *Jahresb.* (1868), 1000.
Gérardin. — *Ann. chim. et phys.* [4], V, 129.
Gerhardt. — *Compt. rend. chim.* (1849), 234. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXII, 502 XXV, 307
Geuther. — *Jahresb.* (1855), 397.
Cladstone. — *Chem. Soc. Journ.* [2], VI, 261 ; [3], 149.
Glastone et Holmes. — *Jahresb.* (1866), 149.
Gomès. — *Compt. rend.*, XXXIV, 187.
Graham. — *Ann. de Pogg.*, XXXII, 51.
Greg. — *Philos. Mag.* [4], II, 120 ; X, 12.
Gregory. — *Journ. de pharm.*, XVIII, 24.
Guignet. — *Compt. rend.*, LVI, 358.
Guyot. — *Journ. chim. méd.*, XII, 242.
Hampe. — *Jahresb.* (1863), 161.
Hauer. — *Jahresb.* (1860), 187 ; (1863), 791 ; (1865), 235 ; (1866), 459.
Hausmann. — *Jahresb.* (1850), 26 ; (1855), 397.
Hautefeuille. — *Bull. Soc. chim.* [2], VII, 200.
Hayes. — *Jahresb.* (1861), 279.
Heintz. — *Ann. de Pogg.*, LIV, 361 ; LXXIII, 119.
Hérapath. — *Jahresb.* (1849), 227. — *Philos. Mag.* [3], LIV, 325.
Hermann. — *Ann. de Pogg.*, XXVIII, 162. — *Journ. prakt. Chem.*, XXXIV, 179.
Hochstetter. — *Journ. prakt. Chem.*, XXVI, 328.
Holzmann. — *Journ. prakt. Chem.*, XXV, 321.
Houton-Labillardière. — *Ann. chim. et phys.*, XXXV, 26.
Humfeld. — *Journ. prakt. Chem.*, VII, 27.
Igelstrœm. — *Jahresb.* (1866), 913.
Ihle. — *Jahresb.*, CLIX, 201.
Isambert. — *Compt. rend.*, CII, 857.
Jaquelain. — *Compt. rend.* (1851), 1.
Kauter. — *Schwoed.*, XVI, 400.
Kenngott. — *Jahresb.* (1853), 841.
Kersten. — *Ann. de Pogg.*, XLVI, 277 ; LV, 118.

KOLKSHAROW. — *Jahresb.* (1865), 913.
KRAFFT. — *Jahresb.* (1855), 722.
KREMERS. — *Ann. de Pogg.*, XCII, 497.
KRŒDER. — *Jahresber.* (1865), 802.
KUHLMANN. — *Ann. de pharm.*, XLI, 228.
KUHN. — *Chem. Centr. Bl.* (1847), 595. — *Ann. de pharm.*, CXIX, 267
LABOURÉ. — *Nouv. Journ. de pharm.*, IV, 328.
LAMY. — *Bull. Soc. chim.* [2], V, 164.
LANG. — *Jahresb.* (1862), 160.
LANGLOIS. — *Journ. de pharm.* [2], II, 320. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 252.
LASSAIGNE. — *Journ. chim. méd.* [2], II, 247.
LAURENT et GERHARDT. — *Compt. rend.*, VI, 166.
LAUTSCH. — *Journ. prakt. Chem.*, C, 65.
LEBLANC. — *Nouv. Journ. de pharm.*, VIII, 181.
LECHARTIER. — *Compt. rend.*, LXV, 174.
LEFORT. — *Journ. de pharm.* [3], XV, 21.
LEGRIP. — *Journ. chim. méd.* [3], III, 251.
LENSSEN. — *Jahresb.* (1862), 668.
LENZ. — *Ann. der Pharm.*, XL, 98.
LEVOL. — *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 195; XXV, 108.
LIEBIG. — *Ann. de pharm.*, XXXV, 258.
LIEBIG et WOEHLER. — *Ann. de Pogg.*, XXIV, 172.
LIPONITZ. — *Jahresb.* (1866), 684.
LOEWE. — *Jahresb.* (1858), 186; (1866), 235.
LONGCHAMP. — *Ann. chim. et phys.*, XXXIV, 105.
MACÉ. — *Compt. rend.*, XXXVI, 825.
MACHATTIE. — *Jahresb.* (1864), 244.
MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAUD. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXVIII, 109.
MALLARD. — *Bull. Soc. chim.*, XXII, 14.
MANROSS. — *Ann. de pharm.*, LXXXII, 348.
MARGOTTET. — *Ann. de l'École normale* (1878).
MARIGNAC. — *Nouv. Arch.*, Genève, I, 209. — *Rech. chim.*, Genève (1855), 59 et 63. — *Ann. de min.* [5], XV, 251.
MARIGNY (de). — *Compt. rend.*, LVIII, 967.
MARTIN. — *Journ. de pharm.* [3], XXX, 90.
MARX. — *Journ. prakt. Chem.*, LXIII, 217.
MASSOL. — *Thèse de pharmacie*, Montpellier (1882).
MATHIESSEN. — *Ann. de Pogg.*, CXX, 21.
MATHIESSEN et CARTY. — *Ann. de Pogg.*, CXVI, 21.
MELSENS. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXIII, 358.
MERZ. — *Jahresb.* (1869), 697.
MICHEL et KRAFFT. — *Ann. chim. et phys.* [3], XLI, 471.
MILLER. — *Jahresb.* (1851), 821.
MILLON. — *Ann. chim. et phys.* [3], VII, 307; XXIII, 257 et 508. — *Compt. rend.*, XXVIII, 42. — *Journ. de pharm.* [2], XVIII, 229.
MINCK. — *Jahresb.* (1868), 247.
MOISSENET. — *Ann. min.* [6], I, 495.
MOSER. — *Jahresb.* (1849), 640.
MULLER (W.). — *Ann. de Pogg.*, CXX, 21.
NICKLÈS. — *Ann. chim. et phys.* [4], X, 323. — *Compt. rend.*, XXVII, 244. — *Journ. de pharm.* [4], II, 211.
NILSON. — *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 244.
NŒGERRATH. — *Jahresb.* (1847), 1214; (1855), 916; (1861), 907. — *Zeit. der deut. Geol. Gess.*, VI, 678.
NŒRDENSKJÖLD. — *Ann. de Pogg.*, CXIV, 612. — *Jahresb.* (1861), 279.
ORFILA. — *Ann. d'hygiène publ.* (1839), janvier, 149.
OVERBECK. — *Jahresb.* (1856), 39.
PARKINSON. — *Journ. prakt. Chem.*, CI, 375.
PATERA. — *Jahresb.* (1859), 711.
PATTINSON. — *Jahresb.* (1849), 644.
PAYEN. — *Ann. chim. et phys.*, LIV, 273; LXVI, 49; [4], VIII, 302.
PÉLIGOT. — *Ann. chim. et phys.*, LXXVII, 87.
PELLETIER. — *Ann. chim. et phys.*, XIII, 114.

Pelouze. — *Ann. chim. e phys.*, XXIX, 108; [3], IV, 107.
Person. — *Compt. rend.*, XXV, 244.
Perzoz. — *Ann. chim. et phys.*, LVIII, 191.
Piffard. — *Jahresb.* (1861), 140.
Pleischl. — *Bull. Soc. chim.* (1862), 421. — *Zeit. der keis. Acad. der Wiss.*, XLIII, 55.
Poggiale. — *Compt. rend.*, XX, 1180. — *Journ. prakt. Chem.*, XXXV, 329.
Puscher. — *Jahresb.* (1856), 395.
Rammelsberg. — *Ann. de Pogg.*, XLIV, 556; XLVIII, 166; LII, 96; LVI, 310; LXXVII, 261; LXXXV, 141; CXXXIV, 523. — *Jahresb.* (1862), 771. — *Kristall. Chem.*, 30.
Regnault. — *Ann. chim. et phys.*, LXII, 281 et 341; LXXVI, 136 et 381.
Reich. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXVIII, 328. — *Jahresb.* (1859), 201.
Reinsch. — *Journ. prakt. Chem.*, XIII, 130.
Reynoso. — *Compt. rend.*, XXXI, 68; XXXII, 646; XXXIV, 795; XXXVI, 511.
Richardson. — *Jahresb.* (1849), 644.
Riche. — *Compt. rend.*, LV, 143.
Rivot. — Rapp. du Jury int. de l'Exposit. univers. de Paris (1867).
Rivot, Beudant et Daguin. — *Ann. min.* [5], IV, 221.
Rodwell. — *Jahresb.* (1862), 174; (1863), 243; (1867), 273.
Rolle. — *Jahresb.* (1853), 739.
Roscoe. — *Jahresb.* (1861), 147.
G. Rose. — *Ann. de Pogg.*, VII, 21; XVIII, 68; LXXXV, 294.
H. Rose. — *Ann. chim. et phys.*, LXII, 319. — *Ann. Pogg.*, II, 415; IX, 222; XII, 288; XXIV, 326; XLII, 540; LVI, 312; LXXXIV, 59; LXXXVII, 470; XCI, 157; XCV, 284 et 426.
Roussin. — *Journ. de pharm.* [4], III, 413.
Rudberg. — *Ann. Pogg.*, LXXI, 460.
Sace. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXI, 119.
Sandberger. — *Jahresb.* (1850), 751.
Schabus. — *Jahresb.* (1850), 322.
Schaffarick. — *Jahresb.* (1863), 16.
Schaffner. — *Ann. de pharm.*, LI, 175.
Scheele. — *Opusc.*, II, 283.
Schiel. — *Ann. de pharm.*, CIX, 317.
Schiff. — *Jahresb.* (1858), 32.
Schilling. — *Jahresb.* (1861), 970.
Schlagdenhaufen. — *Journ. de pharm.* [3], XXXIV, 175.
Schœnbein. — *Journ. prakt. Chem.*, LXXIV, 323. — *Jahresb.* 1849 [222]; (1858), 57 et 189.
Schrœtter. — *Jahresb.* (1867), 921.
Schubarth. — *Journ. prakt. Chem.*, XXIV, 328.
Schultz. — *Jahresb.* (1868), 155.
W. Schultze. — *Jahresb.* (1864), 270.
Schwartzemberg. — *Ann. de pharm.*, LXV, 133.
Seidel. — *Jahresb.* (1864), 807. — *Journ. prakt. Chem.* [2], XX, 200.
Sénarmont. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXXII, 129.
Serullas. — *Journ. phys.*, XCIII, 107. — *Ann. chim. et phys.*, XXI, 200; XLVI, 306.
Sidot. — *Compt. rend.*, LXII, 999.
Slater. — *Jahresb.* (1855), 307.
Smith. — *Phil. Mag.* [2], II, 121.
Sobrero et Selmi. — *Ann. chim. et phys.* [3], XXI, 161.
Soubeyran. — *Journ. de pharm.*, XI, 31.
Stalmann. — *Jahresb.* (1861), 229.
Stammer. — *Ann. de pharm.*, LXX, 296.
Stas. — *Bull. Acad. roy. de Belgique* [2], X, 29.
Stœdel. — *Jahresb.* (1863), 245.
Stolba. — *Jahresb.* (1859), 201; (1863), 242; (1865), 21.
Streng. — *Jahresb.* (1860), 125; (1864), 244. — *Berg. und Hütt. Zeit.* (1859), 14 et 60.
Stromeyer. — *Ann. de pharm.*, XCVI, 718.
Svanberg. — *Ann. de Pogg.*, XXVI, 250.
Thalen. — *Ann. chim. et phys.* [4], XVIII, 235.
Thénard. — *Traité de chimie*, 6e éd., III, 188.
Thomsen. — *Journ. prakt. Chem.* [2], XII, 85.
Thomson. — *Jahresb.* (1847), 1040.
Tipp. — *Jahresb.* (1853), 736.
Tissier. — *Compt. rend.*, XLIII, 1187.

Tunnermann. — *Karst. Arch.*, XIX, 339.
Turner. — *Ann. chim. et phys.*, XV, 14.
Varentrapp. — *Jahresb.* (1865), 833.
Vauquelin. — *Ann. chim. et phys.*, XLII, 82; LXII, 210; XCV, 127.
Vogel. — *Jahresb.* (1855), 398. — *Journ. prakt. Chem.*, II, 196.
Vohl. — *Jahresb.* (1853), 8; (1865), 305. — *Ann. de pharm.*, CVI, 127.
Weber. — *Ann. Pogg.*, CXII, 619. — *Jahresb.* (1861), 148.
Werner. — *Journ. prakt. Chem.*, XIII, 191.
Wernick. — *Ann. de Pogg.*, CXLI, 109.
Will. — *Ann. de pharm.*, LXI, 192. — *Jahresb.* (1848), 1015.
Winkelblech. — *Journ. prakt. Chem.*, X, 227. — *Ann. de pharm.*, XX, 37.
Winckler. — *Jahresb.* (1844), 208.
Woehler. — *Ann. Chem. und Pharm.*, II, supp., 135 (1862). — *Ann. de Pogg.*, IV, 161. — *Jahresb.* (1862), 173. — *Ann. de pharm.*, XC, 383; C, 127; CXLVI, 263 et 375.
Woechler et Litton. — *Ann. de pharm.*, XLIII, 126.
Wœchter. — *Journ. prakt. Chem.*, XXX, 321.
Woehler et Liebig. — *Ann. de Pogg.*, XXI, 580.
Wood. — *Jahresb.* (1860), 684; (1862), 113 et 169.
Wurtz. — *Ann. chim. et phys.* [3], XVI, 214.
Yorke. — *Phil. Mag.*, V, 82.

TABLE DES MATIÈRES

PLOMB.

PRINCIPAUX ALLIAGES DU PLOMB.

COMBINAISONS HALOGÈNES DU PLOMB.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PLOMB.

SELS DE PLOMB.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC LE CARBONE

COMBINAISONS D'OXYDE DE PLOMB ET D'AZOTE

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES



7442. — Imprimeries réunies rue Mignon, 2, Paris.